

SÉRIE A, N° 302.

N° D'ORDRE

957.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Paul CHRÉTIEN,

Préparateur à la Faculté des Sciences.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'ACTION QU'EXERCENT QUELQUES ACIDES SUR
L'ACIDE IODIQUE ET LES IODATES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président*.

BOUTY,

DITTE,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Paul CHRÉTIEN,

Préparateur à la Faculté des Sciences.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'ACTION QU'EXERCENT QUELQUES ACIDES SUR
L'ACIDE IODIQUE ET LES IODATES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

BOUTY, }
DITTE, } *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur....	Géométrie supér.
Professeur honoraire.....	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supér.
Professeurs.....	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
	Yves DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
Professeurs adjoints.....	PELLAT.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A MON PÈRE.

A

MONSIEUR A. DITTE,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage très respectueux.

PREMIÈRE THÈSE.

ÉTUDE

DE

L'ACTION QU'EXERCENT QUELQUES ACIDES

SUR

L'ACIDE IODIQUE ET LES IODATES.

INTRODUCTION.

Découvert simultanément par Davy et Gay-Lussac en 1813, l'acide iodique fut étudié l'année suivante par Davy ⁽¹⁾ qui fit connaître quelques-unes de ses propriétés, entre autres celle qu'il possède de pouvoir se combiner à d'autres acides.

Les résultats de Davy furent en partie contredits en 1832 par Sérullas ⁽²⁾; ce dernier montra que l'acide iodique peut donner plusieurs sels acides, les biiodates et les triiodates, propriété singulière que l'on rencontre rarement chez les acides des métalloïdes; il étudia également l'action qu'exerce l'acide sulfurique sur l'iodate neutre de potassium.

⁽¹⁾ DAVY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XCVI.

⁽²⁾ SÉRULLAS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLIII-XLV.

En 1843 et 1844, Millon ⁽¹⁾ publia deux Mémoires sur l'acide iodique; dans le premier, il indiqua la préparation de cet acide telle qu'elle est employée encore aujourd'hui; dans le second, il étudia tout particulièrement l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique et parvint à des résultats qui seront discutés dans le cours de ce Travail.

Enfin, en 1870, M. Ditte ⁽²⁾ publiait son Mémoire sur l'acide iodique et les iodates.

L'étude des combinaisons que peut donner cet acide avec d'autres acides a été à peu près complètement laissée de côté dans ces différents Travaux, si l'on en excepte l'un des Mémoires de Millon. Depuis, quelques auteurs se sont occupés de la question.

D'après Kaemmerer ⁽³⁾ le gaz sulfureux attaque à 100° l'anhydride iodique pulvérisé en donnant d'abord un anhydride mixte, l'anhydride sulfo-iodique $5\text{I}^2\text{O}^5, \text{SO}^3$ qui forme une masse cristalline grenue, jaune clair, très instable, que l'eau décompose immédiatement en mettant de l'iode en liberté; si l'anhydride sulfureux continue à agir sur cette combinaison, il se dégage de l'iode et l'on obtient l'oxyde I^3O^{13} .

En 1889, M. Lescœur ⁽⁴⁾ étudie l'action de l'acide azotique sur l'acide iodique. En dissolvant ce dernier acide dans l'acide azotique concentré, il obtient des cristaux aplatis, formés de lames trapézoïdales, différents par l'aspect et la composition de l'acide iodique monohydraté. C'est, d'après l'auteur, de l'anhydride iodique cristallisé.

Les acides de concentration intermédiaire laissent cristalliser des produits qui semblent correspondre à un degré d'hydratation intermédiaire, mais les caractères des cris-

⁽¹⁾ MILLON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. IX et t. XII.

⁽²⁾ DITTE, *Thèse*.

⁽³⁾ KAEMMERER, *Journal für prakt. Chem.*, t. LXXXIII.

⁽⁴⁾ LESCOEUR, *Bull. Soc. chim.*, 1^{er} sem. 1889.

taux ainsi obtenus ne présentent aucune fixité. Au début de la cristallisation et à froid, leur composition et leur aspect les rapprochent de l'acide monohydraté; le composé qui se forme à la fin de la cristallisation ou à chaud se rapproche au contraire de l'acide anhydre. Ces produits semblent donc être des mélanges.

Certains acides métalliques se combinent à l'acide iodique.

M. Ditte⁽¹⁾ a fait connaître ses combinaisons avec l'acide vanadique. Cet acide, chauffé avec une dissolution concentrée d'acide iodique, se change en paillettes nacrées, chatoyantes, peu solubles dans l'acide iodique concentré. Desséchés, ces cristaux deviennent jaune clair et contiennent $V^2O^5, I^2O^5, 5H^2O$. En solution étendue dans l'eau, ce corps se décompose, lorsqu'on le chauffe, et donne un dépôt floconneux d'acide vanadique. Le liquide où les cristaux précédents ont pris naissance est rouge et contient encore de l'acide vanadique; il dépose des paillettes nacrées jaune d'or du composé $2V^2O^5, 3I^2O^5, 28H^2O$.

Une solution de biiodate d'ammonium dissout à chaud une petite quantité d'acide vanadique; elle devient jaune et dépose des paillettes d'un jaune un peu orangé, très solubles dans l'eau; c'est un sel de composition



L'existence de l'acide chromo-iodique et des chromo-iodates a été signalée par M. Berg⁽²⁾.

Ces sels se forment quand on ajoute de l'acide iodique à la solution d'un bichromate ou de l'acide chromique à la solution d'un iodate. Ils subissent, de la part de l'eau, une action décomposante limitée et empêchée par la présence d'un excès d'acide chromique qui permet d'obtenir les

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XIII; 1888.

(²) BERG, *Comptes rendus*, t. CIV.

chromo-iodates cristallisés. La dissolution de ces sels est acide et donne, en présence des alcalis ou des carbonates alcalins, un mélange de chromate et d'iodate.

L'acide chromo-iodique, obtenu par union directe des deux acides, est une masse cristalline rouge rubis, déliquescence, ayant une composition représentée par la formule $\text{I}^2\text{O}^5, 2\text{CrO}^3, 5\text{H}^2\text{O}$.

Les chromo-iodates alcalins, de magnésium, de cobalt, de nickel, de cuivre et d'argent ont été également préparés et décrits par M. Berg.

Enfin, dans un Mémoire dont j'ai eu connaissance au cours de ce Travail, M. Blomstrand (¹) a indiqué que l'acide iodique pouvait se combiner à l'acide molybdique et à l'acide tungstique. Dans les deux Chapitres consacrés à l'étude de l'action qu'exercent ces deux acides sur l'acide iodique et les iodates, j'aurai l'occasion de revenir avec plus de détails sur les résultats obtenus par M. Blomstrand.

Le présent Travail a été commencé et continué en partie au laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, les conseils et les bienveillants encouragements de M. Diite m'ont permis de poursuivre ces recherches; je prie ce Maître dévoué de vouloir bien accepter l'hommage de ma profonde reconnaissance.

J'adresserai également mes remerciements les plus sincères à M. E. Péchard, chargé d'un cours à la Faculté. Appelé dans son service, comme préparateur, au cours de ce Travail, je ne saurais oublier que sa bienveillance et ses conseils éclairés m'ont permis d'achever mes études dans les conditions les plus favorables.

L'exposé qui va suivre sera divisé en quatre Chapitres, à savoir :

Chapitre I : Action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique et les iodates.

(¹) BLOMSTRAND, *Journal für prakt. Chem.*, t. XL.

Chapitre II : Action de l'acide phosphorique sur l'acide iodique.

Chapitre III : Action de l'acide molybdique sur l'acide iodique et les iodates.

Chapitre IV : Action de l'acide métatungstique sur l'acide iodique et les iodates.

Avant de développer ces quatre sujets différents, je passerai en revue les différentes méthodes qui permettent de doser l'acide iodique et j'indiquerai celle dont je me suis constamment servi au cours de ce Travail.

Le gaz sulfureux réduit l'acide iodique et donne de l'acide iodhydrique : l'iode peut ainsi être précipité à l'état d'iodure d'argent et pesé; l'oxygène est ensuite calculé. Ce procédé ne s'applique guère qu'aux composés solubles.

L'acide iodique a été quelquefois précipité à l'état d'iodate d'argent; ce dernier, traité par l'acide chlorhydrique, donne du chlorure d'argent que l'on pèse et du poids de l'argent on déduit celui de l'acide iodique. Applicable seulement aux combinaisons solubles dans l'eau, cette méthode donne généralement des résultats un peu faibles, l'iodate d'argent n'étant pas complètement insoluble.

La méthode décrite par M. Ditté ⁽¹⁾ s'applique à toutes les combinaisons de l'acide iodique, solubles ou insolubles.

Elle consiste à doser l'iode de l'acide iodique à l'état d'iodure d'argent et s'appuie sur cette propriété commune à tous les iodates, savoir : leur décomposition complète sous l'influence d'un mélange d'acide sulfurique et de zinc. L'iode s'unit au zinc en donnant un iodure très soluble, facile à transformer en iodure d'argent.

Cette décomposition doit être faite dans un appareil fermé, tout en verre. On prend une quantité connue du corps à analyser réduit en poudre fine et on l'introduit dans un petit ballon de verre de 250^{cc} environ. Le col de

(1) *Loc. cit.*

ce ballon est fermé par un bouchon de verre rodé et creux s'y adaptant très exactement et portant lui-même deux tubulures. Dans l'une s'engage un tube de verre qui descend presque au fond du ballon et se recourbe à sa partie supérieure en une branche horizontale à laquelle on peut adapter un caoutchouc. Un robinet de verre est adapté à 12^{cm} environ de la courbure. La deuxième tubulure porte un tube à dégagement qui se rend dans un vase contenant une dissolution de nitrate d'argent additionnée d'acide azotique. Le ballon peut être chauffé au moyen d'un brûleur de Bunsen. Le robinet est destiné à faire passer, à un moment donné, dans l'appareil un courant d'anhydride carbonique complètement débarrassé d'acide chlorhydrique.

Après avoir introduit, dans le ballon, la matière à analyser, on y ajoute un grand excès de zinc en grenaille, on remplit d'eau jusqu'aux deux tiers; on verse quelques gouttes d'acide sulfurique et l'on adapte le bouchon muni des deux tubulures. La réaction commence de suite, la liqueur se colore par de l'iode, et de l'hydrogène se dégage en traversant le nitrate d'argent du dernier vase. La décomposition continue lentement, un peu d'iode volatilisé se dépose dans le col du ballon, tandis que presque tout ce corps, au contact de la liqueur avec grand excès de zinc, se dissout à l'état d'iodure. On ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide sulfurique, l'iodate se décompose peu à peu et la réaction est complète au bout de deux heures environ. On porte alors à l'ébullition, en faisant arriver le courant d'anhydride carbonique. Une petite quantité d'iode est entraînée dans le tube abducteur et celui-ci, complètement lavé par la vapeur d'eau qui y passe et s'y condense d'abord, se dépouille de tout l'iode qu'il peut renfermer et qui, se rendant dans la dissolution d'azotate d'argent, y reste à l'état d'iodure.

Après refroidissement de l'appareil, on lave convena-

blement le zinc et l'on réunit les eaux de lavage à la liqueur filtrée du ballon ; à cette liqueur on ajoute celle du vase renfermant le nitrate d'argent, les eaux de lavage de celui-ci, puis on ajoute du nitrate d'argent en excès. En faisant bouillir, on facilite la réunion de l'iodure d'argent et la dissolution du sulfate.

Cette méthode, extrêmement précise et tout à fait générale, est un peu longue ; elle exige des manipulations délicates et conduit au dosage de l'iode seul, l'oxygène devant être calculé. J'ai été amené à lui en substituer une autre, qui n'en est qu'une modification, et qui jouit du double avantage d'être extrêmement rapide et de conduire au dosage simultané de l'iode et de l'oxygène, ces deux dosages se contrôlant l'un l'autre, ce qui, du même coup, permet une vérification précieuse.

Méthode d'analyse.

Elle est basée sur la réduction complète de l'acide iodique par un excès d'acide oxalique en présence de l'acide sulfurique.

La matière à analyser est introduite dans un matras en verre de 250^{cc}, muni d'un bouchon en verre exactement rodé sur son col. Ce bouchon, semblable à celui d'un flacon de Durand, porte en son centre un tube de sûreté descendant au fond du matras, et latéralement un tube de dégagement incliné à 45° vers le bas. Celui-ci peut être relié, au moyen d'un bon raccord en caoutchouc, avec le tube central, incliné également à 45°, d'un flacon laveur de Durand placé dans un bain d'eau froide et contenant une dissolution d'iodure de potassium au dixième. Le bouchon de ce flacon porte latéralement un tube de dégagement recourbé à angle droit vers le bas qui plonge dans un petit flacon laveur ouvert, contenant également de l'iodure de potassium.

La matière à analyser étant introduite dans le matras on ajoute de l'eau, puis un poids d'acide oxalique déterminé et tel qu'il soit environ le double de celui qui sera nécessaire pour la réduction complète de l'acide iodique. La liqueur ainsi obtenue est très fortement acidulée avec de l'acide sulfurique pur.

On fait alors arriver dans le matras un courant d'hydrogène complètement exempt d'acide chlorhydrique, et l'on chauffe. Quand la liqueur entre en ébullition, la réduction commence, de l'iode est mis en liberté et distille dans le courant d'hydrogène et de vapeur d'eau, celle-ci lave constamment le tube à dégagement et l'iode vient se dissoudre dans l'iodure de potassium refroidi; l'excès de gaz se dégage en entraînant des traces d'iode qui sont retenues par l'iodure de potassium du dernier flacon laveur.

Au bout de vingt minutes, la réduction est complète, le liquide du matras devient complètement incolore; on laisse refroidir en maintenant le courant d'hydrogène.

Le flacon laveur de Durand est débouché, le tube qui plonge dans ce flacon est lavé et l'eau de lavage réunie à la dissolution d'iode à laquelle on ajoute également le liquide du dernier flacon laveur et ses eaux de lavage.

Le dosage de l'iode est effectué immédiatement, dans le flacon même, au moyen d'une liqueur titrée d'hyposulfite de sodium.

Le liquide incolore qui reste dans le matras contient l'excès d'acide oxalique et de l'acide sulfurique; une solution titrée de permanganate de potassium permet de doser immédiatement cet excès d'acide oxalique et, partant, la quantité de cet acide qui a été nécessaire pour réduire l'acide iodique. On obtient ainsi le dosage de l'oxygène qui était uni à l'iode dans l'acide iodique, et les deux poids obtenus doivent être entre eux dans le même rapport que les poids d'une molécule d'iode et de cinq atomes d'oxygène si les opérations ont été bien faites. L'expé-

rience donne constamment une vérification très nette du principe de cette méthode.

Pratiquement, on opère très simplement de la façon suivante : On dissout, d'une part, 20^{gr} d'acide oxalique dans 1^{lit} d'eau et l'on prépare une solution correspondante de permanganate de potassium en dissolvant 10^{gr},031 de ce sel dans 1^{lit} d'eau. La correspondance de ces deux liqueurs est vérifiée et l'on titre exactement la solution de permanganate en déterminant la quantité de fer qu'un centimètre cube de cette solution est capable de peroxyder, en suivant la marche habituelle.

Le poids d'anhydride iodique à réduire ne dépassant jamais 0^{gr},3, on aura deux burettes de 50^{cc}, l'une contenant la solution d'acide oxalique, l'autre le permanganate. Au moyen de la première, on verse au début 50^{cc} d'acide oxalique dans le matras; puis, la réduction terminée, au moyen de la seconde burette, on ajoute du permanganate jusqu'à ce que la coloration rose soit obtenue. Du volume de la burette (50^{cc}) on retranche le volume lu dans cette opération, et le nombre obtenu, multiplié par le titre en oxygène de la liqueur de permanganate, donne immédiatement le poids de l'oxygène de l'acide iodique.

Le calcul de l'oxygène, d'après le poids d'iode, permet une vérification immédiate.

Ainsi que je l'ai déjà fait observer, cette méthode exige un excès d'acide oxalique, sinon la réduction de l'acide iodique s'achève très difficilement, et la liqueur du matras ne se décolore jamais complètement; l'opération doit être effectuée en présence d'une grande quantité d'acide sulfurique. Ainsi conduite, elle donne d'excellents résultats et n'exige guère que trente à quarante minutes pour faire un dosage complet d'acide iodique. Elle est très générale, mais souffre cependant une exception. Lorsque la matière à analyser contient de l'argent, la réduction s'effectue mal, l'iode ne se dégage pas et reste dans le matras à l'état

d'iodure d'argent; dans la liqueur reste toujours de l'iodate d'argent non réduit, on est obligé, dans ce cas, d'avoir recours à la méthode plus générale de M. Ditte⁽¹⁾.

CHAPITRE I.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'ACIDE IODIQUE ET LES IODATES.

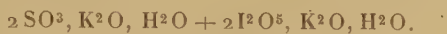
En 1813, Davy⁽²⁾, dans son Mémoire sur l'acide iodique, admet la combinaison de cet acide avec l'acide sulfurique; mais les résultats auxquels était arrivé Davy furent contredits par Sérullas⁽³⁾ en 1832. Ce chimiste montra que, si l'on fait agir l'acide sulfurique sur un iodate, cet acide s'empare d'une partie de la base du sel et donne un iodate acide dans le cas où ce dernier peut se produire: c'est ainsi qu'il prépare le triiodate de potassium; dans le but de vérifier l'assertion de Davy, Sérullas chercha de plus « si en concentrant la dissolution d'iodate neutre de potassium, à laquelle de l'acide sulfurique aurait été ajouté, on pourrait obtenir des composés salins où se trouveraient les deux acides en proportions constantes ». Il essaya d'abord de dissoudre et chauffer ensemble de l'iodate de potassium, neutre ou acide, avec du sulfate de potassium, en aiguissant fortement la liqueur avec de l'acide sulfurique; mais il ne reconnut pas par ce moyen, d'une manière positive, l'existence de la combinaison qu'on supposait devoir se produire. Il montra toutefois qu'on peut obtenir une combinaison de sulfate et d'iodate de potassium. En concentrant jusqu'à un certain point les eaux-mères desquelles on a retiré le triiodate de

(1) Cette méthode simple a été imaginée et vérifiée par M. Péchard et moi au cours de ce travail.

(2) DAVY, *loc. cit.*

(3) SÉRULLAS, *loc. cit.*

potassium, il se forme des cristaux transparents, très réguliers, que Sérullas considère comme une combinaison de bisulfate et de biiodate



Si l'on dissout ce sulfo-iodate de potassium dans l'eau, il abandonne par la cristallisation du biiodate pur, et la liqueur acide, évaporée à siccité, laisse un résidu de sulfate acide.

Millon ⁽¹⁾ vérifia plus tard l'exactitude de la découverte de Sérullas, mais il préféra attribuer, au sulfo-iodate de potassium, la formule $\text{SO}^3\text{K}^2 + \text{I}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}$.

Enfin, plus récemment, M. Blomstrand ⁽²⁾ préparait le même sulfo-iodate en faisant cristalliser une dissolution en proportions convenables de biiodate et de bisulfate de potassium.

L'existence des sulfo-iodates est donc établie, en ce qui concerne du moins les sels de potassium et d'ammonium; quant au sulfo-iodate de sodium, il n'existe pas, il n'a jamais pu être préparé. Il y a là une différence marquée entre le potassium et l'ammonium, d'une part, et le sodium, d'autre part, différence que l'on retrouve à propos des iodates acides et que je signale ici, parce que, dans la suite de ce Mémoire, j'aurai à indiquer une différence du même genre à propos de l'action qu'exerce l'acide métatungstique sur les iodates.

Les sulfo-iodates ne sont pas les sels d'un acide complexe, mais bien des sels doubles; l'acide iodique ne se combine pas à l'acide sulfurique.

Millon ⁽³⁾ avait cru obtenir une combinaison de ces deux acides. La dissolution de l'acide iodique dans l'acide

(¹) MILLON, *loc. cit.*

(²) BLOMSTRAND, *loc. cit.*

(³) MILLON, *Annales*, t. XII, 1844.

sulfurique concentré lui donnait une matière blanche qui, desséchée sur de la brique, présenta la composition $3\text{SO}^4\text{H}^2, \text{I}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}$. Millon ajoute, cependant, que l'acide iodique pourrait bien être anhydre. De l'acide sulfurique contenant 3 molécules d'eau lui donnait un autre composé qu'il représentait par la formule



Enfin, l'acide sulfurique contenant 5 molécules d'eau lui permettait d'obtenir un produit ne contenant plus du tout d'acide sulfurique et représentant un nouvel hydrate de l'acide iodique $3\text{I}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}$.

Poussant plus loin cette étude, Millon continua à chauffer la dissolution sulfurique de l'acide iodique et constata que, bientôt, ce dernier subit une réduction; de l'oxygène se dégage d'abord seul, puis un mélange d'oxygène et de vapeur d'iode; en même temps, la liqueur devient jaune, puis brune; par refroidissement, elle laisse déposer des substances solides plus ou moins jaunes, quelquefois cristallines, le plus souvent amorphes, et Millon chercha à séparer et à caractériser un grand nombre de ces produits d'après le temps qu'avait duré le dégagement d'oxygène.

Il décrivit deux substances cristallisées : la première était obtenue en arrêtant la réduction après avoir fait dégager quelques bulles d'oxygène seulement; au sein même de l'acide sulfurique bouillant, se déposèrent bientôt des lamelles abondantes d'un jaune de soufre; Millon leur attribua la composition $\text{SO}^3, \text{H}^2\text{O}, \text{I}^2\text{O}^4 + 4\text{I}^2\text{O}^5$.

En maintenant le dégagement d'oxygène pendant sept à huit minutes, il se forma des cristaux, d'un jaune un peu plus foncé, d'un autre composé $\text{SO}^3, \text{H}^2\text{O}, \text{I}^2\text{O}^4 + 2\text{I}^2\text{O}^5$.

Ces deux substances se décomposaient au contact de l'air humide, de l'eau et de l'alcool, en donnant de l'iode, de l'acide iodique et de l'acide sulfurique.

En poussant plus loin l'action réductrice, laissant l'oxygène se dégager plus ou moins longtemps, soit seul, soit mélangé de vapeurs d'iode, Millon obtint encore une foule de substances amorphes auxquelles il attribua les formules les plus compliquées.

Il distinguait trois phases dans la réduction de l'acide iodique et résumait ses résultats dans le Tableau suivant :

Première phase.

Acide sulfurique à 1 équivalent d'eau	$\left\{ \begin{array}{l} 1^{\circ} 3(\text{SO}^3, \text{H}^2\text{O}) + \text{I}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}; \\ 2^{\circ} \text{ Combinaisons de } \text{SO}^3, \text{H}^2\text{O} \text{ et de } \text{I}^2\text{O}^5 \\ \text{renfermant moins d'acide sulfurique} \\ \text{que la précédente;} \end{array} \right.$
Acide sulfurique à 3 équivalents d'eau	$\left\{ \begin{array}{l} 3^{\circ} 3(\text{SO}^3, 3\text{H}^2\text{O}) + \text{I}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}; \\ 4^{\circ} \text{ Combinaisons de } \text{SO}^3, 3\text{H}^2\text{O} \text{ et de } \text{I}^2\text{O}^5, \\ \text{H}^2\text{O} \text{ renfermant moins d'acide sulfu-} \\ \text{rique que la précédente.} \end{array} \right.$
Acide sulfurique à 5 équivalents d'eau	$\left\{ \begin{array}{l} 3\text{I}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}. \end{array} \right.$

Deuxième phase.

Acide sulfurique à 1 équivalent d'eau	$\left\{ \begin{array}{l} 1^{\circ} 4\text{I}^2\text{O}^5 + \text{I}^2\text{O}^4 + \text{SO}^3, \text{H}^2\text{O}; \\ 2^{\circ} 2\text{I}^2\text{O}^5 + \text{I}^2\text{O}^4 + \text{SO}^3, \text{H}^2\text{O}. \end{array} \right.$
--	---

Troisième phase.

Acide sulfurique à 1 équivalent d'eau	$\left\{ \begin{array}{l} 1^{\circ} \text{I}^2\text{O}^4 + 2\text{SO}^3, \text{H}^2\text{O}; \\ 2^{\circ} \text{ Combinaisons de } \text{I}^2\text{O}^4 \text{ et } \text{SO}^3, \text{H}^2\text{O} \text{ ren-} \\ \text{fermant moins d'acide sulfurique que} \\ \text{la précédente;} \\ 3^{\circ} \text{I}^5\text{O}^{19} + 10(\text{SO}^3, \text{H}^2\text{O}); \\ 4^{\circ} \text{ Combinaisons de } \text{SO}^3, \text{H}^2\text{O} \text{ et de } \text{I}^5\text{O}^{19} \\ \text{renfermant moins d'acide sulfurique} \\ \text{que la précédente.} \end{array} \right.$
--	---

Ces produits nombreux n'étaient pas, d'ailleurs, d'après Millon, les seuls qui pussent se produire : il y ajoutait des composés encore plus complexes résultant de la combinaison entre eux de deux des produits précédents; c'était,

par exemple, un corps de composition



J'ai énoncé succinctement ces résultats afin de montrer dans quel état de complexité Millon avait laissé cette question.

J'ai essayé d'en reprendre l'étude, bien qu'elle soit des plus délicates. Je me suis efforcé d'établir des distinctions précises entre les différentes phases de cette action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique et de fournir des analyses très complètes des produits qui y prennent naissance. Je vais exposer les résultats auxquels je suis arrivé.

L'expérience montre que l'acide sulfurique peut simplement dissoudre l'acide iodique, que cette dissolution peut ensuite, sous l'action de la chaleur, dégager de l'oxygène sans vapeurs d'iode apparentes; qu'à un certain moment, enfin, les vapeurs violettes apparaissent et que, à partir de cet instant, la liqueur devient brune; ce sont là trois phases bien distinctes dont je ferai successivement l'étude.

Première phase. — A 200° , l'acide sulfurique concentré dissout environ le dixième de son poids d'acide iodique. Pour effectuer cette dissolution, on pulvérise finement ce dernier acide, on le place dans un matras en verre et l'on ajoute dix fois son poids d'acide sulfurique; on chauffe ensuite au bain de sable jusqu'à ce que la température du liquide se maintienne aux environs de 200° . En agitant de temps en temps, l'acide iodique se dissout peu à peu. Cependant, cette dissolution ne s'effectue jamais sans qu'il y ait dégagement de quelques bulles d'oxygène, et la liqueur, qui est devenue légèrement jaune, laisse déposer par refroidissement des cristaux légèrement teints de la même couleur. Afin d'éviter cette coloration, due à un commencement de réduction, le liquide aussitôt retiré du feu a été transvasé rapidement dans une capsule de porce-

laine contenant 5^{cc} à 6^{cc} d'acide azotique monohydraté; dans ces conditions, on obtient des cristaux parfaitement incolores.

Ce sont des lamelles très minces, constamment enchevêtrées les unes dans les autres, de façon à former des cristaux un peu plus épais, mais chez lesquels on distingue nettement, au microscope, la superposition de plusieurs autres cristaux; ils agissent très vivement sur la lumière polarisée.

Desséchés sur de la porcelaine dégourdie, ils perdent une grande partie de l'acide sulfurique qui les imprègne, mais il en reste encore des quantités notables, principalement entre les lamelles accolées les unes sur les autres; ils contiennent, dans ces conditions, 97 à 98 pour 100 d'anhydride iodique, mais le reste n'est pas de l'eau, c'est de l'acide sulfurique.

Pour vérifier ce fait, j'ai dosé exactement, de la façon suivante, la quantité d'eau que contiennent ces cristaux :

La matière étudiée était calcinée au rouge sombre au contact de la litharge; dans ces conditions, l'iode, l'oxygène et l'eau se dégagent, l'acide sulfurique se combine à la litharge pour donner du sulfate de plomb. L'opération était faite de la façon suivante :

Dans un tube de verre, placé sur une grille à analyse, on a introduit une colonne de cuivre en tournure destinée à retenir l'iode, puis, en deçà, une colonne de litharge; l'extrémité garnie de cuivre a été reliée à des tubes à ponce sulfurique et l'autre extrémité à un appareil producteur d'anhydride carbonique parfaitement sec. Le tube étant débarrassé de toute trace d'eau, on introduisait la matière au contact de la litharge, on faisait passer bulle à bulle le courant d'anhydride carbonique sec et, peu à peu, le tube était porté au rouge sombre. L'eau seule était entraînée dans des tubes à ponce sulfurique où elle se condensait et pouvait être pesée.

Cette méthode, très commode pour doser l'eau dans les combinaisons de l'acide iodique, a été constamment employée au cours de ce Travail.

Dans le cas actuel, j'ai opéré sur des cristaux qui donnaient à l'analyse 97,74 pour 100 d'anhydride iodique; le dosage de l'eau a donné les résultats suivants :

		Pour 100.
Matière	2 ^{gr} , 536	»
Poids d'eau.....	0 ^{gr} , 0105	0,41

Or, si la substance étudiée n'est qu'un mélange d'anhydride iodique et d'acide sulfurique SO^4H^2 , elle contient 2,26 pour 100 de ce dernier acide, et à ce poids d'acide correspond exactement 0,41 pour 100 d'eau; ce nombre est identique avec celui qui a été trouvé dans le dosage précédent.

Cet acide sulfurique interposé est très difficile à enlever; le mieux, pour y arriver, est de pulvériser les cristaux, puis d'essorer de nouveau entre deux plaques de porcelaine poreuse; on arrive ainsi à obtenir une poussière cristalline bien sèche, qui ne contient plus que des traces d'acide sulfurique.

Les cristaux précédents ainsi traités ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	I.	II.	Calculé pour I^2O^5 .
I^2O^5 ...	99,6	I... 75,68 O... 23,83	76,05 23,95
		} 99,51	} 100

Ils ne contiennent donc pas d'acide sulfurique combiné : ce sont des cristaux d'anhydride iodique identiques avec ceux qu'avait obtenus M. Lescœur ⁽¹⁾ par l'action de l'acide azotique concentré.

(¹) LESCŒUR, *loc. cit.*

L'acide sulfurique moins concentré a sur l'acide iodique une action absolument analogue; de l'acide contenant de 4 à 5 molécules d'eau dissout plus facilement l'acide iodique que l'acide concentré, mais les cristaux qui se déposent par refroidissement sont ici bien différents; ce sont de tout petits cristaux ayant un aspect chatoyant, que l'on voit souvent se former dans la préparation de l'acide iodique, soit en liqueur très concentrée, soit en présence d'un excès d'acide sulfurique.

Ce sont des cristaux d'un nouvel hydrate $2\text{I}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}$ ainsi que le montrent les résultats suivants :

			Calculé.
I.....	74,02	} 97,15	74,05
O.....	23,13		23,32
H ² O		2,53	2,63
		99,68	100,00

Cet hydrate, dont l'existence a été jusqu'ici contestée, serait l'hydrate correspondant aux biiodates; j'indiquerai plus loin un autre moyen de l'obtenir.

Tels sont les résultats auxquels m'a conduit, dans ce que j'ai appelé sa première phase, l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique.

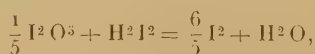
Lorsqu'on pousse plus loin l'action de la chaleur, les résultats sont tout différents. A une température de 250°-260°, la dissolution sulfurique de l'acide iodique se décompose; il se produit tout d'un coup un dégagement très vif d'oxygène qui se maintient pendant quelque temps sans qu'on aperçoive de vapeurs d'iode; en même temps la liqueur prend une belle teinte jaune. Si, pendant la réduction ainsi limitée entre le moment où commence le dégagement d'oxygène et celui où apparaissent les vapeurs d'iode, on cesse de chauffer, la liqueur en se refroidissant laisse déposer des substances jaunes quelquefois cristal-

lisées, mais souvent amorphes; ces produits, même s'ils sont cristallisés, ont des compositions qui varient beaucoup de l'un à l'autre, ainsi que je le montrerai plus loin. Quoi qu'il en soit, tous jouissent de la propriété suivante : au contact de l'eau ils se décomposent brusquement en donnant de l'iode, de l'acide iodique et de l'acide sulfurique. On sait, d'autre part, qu'en faisant agir l'oxygène ozonisé sur la vapeur d'iode M. Ogier ⁽¹⁾ a obtenu une poudre jaune subissant au contact de l'eau une décomposition analogue et dont la composition était celle de l'anhydride iodeux; il était donc naturel de chercher si, parmi les produits de la réduction de l'acide iodique en solution sulfurique, quelques-uns pourraient être caractérisés comme sous-oxydes de l'iode, soit libres, soit en combinaison avec l'acide sulfurique.

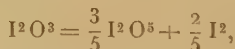
Or la décomposition de ces oxydes inférieurs au contact de l'eau, qui semble tout d'abord peu naturelle, peut s'expliquer : on peut admettre, et l'analyse permettra ensuite de le vérifier, que l'un quelconque de ces oxydes, l'anhydride iodeux par exemple, subit à froid au contact de l'eau la même décomposition que l'anhydride chloreux ou plutôt les chlorites à l'ébullition, et l'on aura la réaction



Mais l'acide iodhydrique ne pouvant exister en présence de l'acide iodique donnera



d'où finalement



c'est-à-dire que les poids de l'iode mis en liberté par l'eau

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 722.

et de l'iode de l'acide iodique formé seront dans le rapport $\frac{2}{3}$.

S'il s'agissait du peroxyde d'iode I^2O^4 , on aurait, au contraire,

$$I^2O^4 = \frac{4}{5} I^2O^5 + \frac{1}{5} I^2,$$

et les deux poids d'iode seraient dans le rapport $\frac{1}{4}$.

On voit par ce qui précède que le dosage séparé de ces deux poids d'iode permettra de vérifier l'une des hypothèses précédentes et de caractériser un sous-oxyde d'iode; la mesure du rapport de l'iode total à l'oxygène sera une nouvelle confirmation des résultats obtenus.

La méthode d'analyse que j'ai précédemment décrite m'a permis de doser séparément l'iode mis en liberté par l'eau, l'iode de l'acide iodique et l'oxygène. La substance à analyser étant mise au contact de l'eau dans le matras de l'appareil, il suffit de faire bouillir pour distiller l'iode libre dans un courant de vapeur d'eau et d'hydrogène; recueilli dans la dissolution d'iodure de potassium, cet iode était dosé au moyen de la liqueur titrée d'hyposulfite de sodium; l'acide iodique étant resté en solution dans le matras, son dosage était fait ensuite comme il a été dit, et l'on obtenait du même coup le poids de l'iode et celui de l'oxygène.

En opérant comme il vient d'être dit, j'ai obtenu des résultats qui m'ont conduit à admettre que, dans la seconde phase de la réduction de l'acide iodique, il se produit du peroxyde d'iode et de l'anhydride iodeux dans la troisième.

Deuxième phase. — En poussant aussi loin que possible le dégagement d'oxygène sans toutefois atteindre la troisième phase, celle où il se dégage de l'iode, on peut obtenir des liqueurs jaunes qui, encore chaudes, laissent déposer une substance bien cristallisée. Quelquefois même, malgré le refroidissement, aucun dépôt ne se pro-

duit, mais alors il suffit de réchauffer la liqueur aux environs de 250° pour voir la cristallisation commencer, ensuite elle continue.

On obtient ainsi un corps bien cristallisé en paillettes jaunes, brillantes, plus denses que l'acide sulfurique et qui mises au contact de l'eau donnent de l'iode, de l'acide iodique et de l'acide sulfurique.

Ces paillettes ont été desséchées entre deux assiettes de porcelaine poreuse, dans une atmosphère sèche ; mais cela ne suffit pas pour enlever tout l'acide sulfurique qui les imprègne ; pour y arriver on est obligé de vaporiser cet acide sulfurique à 200° ; on chauffe le produit au bain d'huile, dans un tube de verre parcouru par un courant d'anhydride carbonique bien sec. Cette opération est très délicate, car, si la substance à dessécher subit le contact de l'air humide, il y a un commencement de décomposition, puis ensuite l'iode mis en liberté se volatilise et la composition est complètement changée. A la température indiquée la substance étudiée ne se décompose pas, un peu d'acide sulfurique est seul volatilisé.

Ainsi débarrassé de ses impuretés, ce composé a donné à l'analyse les résultats suivants :

	I.	II.	III.
I (mis en liberté par l'eau) ..	13,47	13,76	13,58
I (de l'acide iodique)	52,82	52,79	53,02
O	16,65	16,66	16,71
SO ³	13,92	13,54	13,95
H ² O	3,15	3,2	3,18
	100,01	99,85	100,42
Rapports des deux poids d'iode	0,255	0,261	0,256
Rapport de l'iode total à l'oxygène ..	3,98	3,994	3,985

Ces nombres conduisent à admettre pour cette substance la composition représentée par la formule suivante :



pour laquelle le calcul donne en effet :

I (mis en liberté par l'eau)	13,25
I (de l'acide iodique)	53,01
O	16,7
SO ³	13,91
H ² O	3,13
	100,00

Rapport des deux poids d'iode 0,250

Rapport de l'iode total à l'oxygène 3,97

Ces deux derniers nombres étant caractéristiques pour le peroxyde d'iode, et l'expérience donnant constamment des nombres très voisins de ceux-ci, la substance qui vient d'être étudiée doit être considérée comme une combinaison de ce peroxyde d'iode avec l'acide sulfurique.

J'ai déjà eu l'occasion de dire que même à la température de 200° ce composé ne se détruit pas : il a donc une stabilité suffisante pour prendre naissance dans les conditions de l'expérience.

Millon avait décrit deux composés ayant d'après lui pour composition SO³, H²O, I²O⁴ + 4I²O⁵ et SO³H²O, I²O⁴ + 2I²O⁵. On obtient en effet, dans cette phase de la réduction de l'acide iodique, des substances très bien cristallisées pour lesquelles ni le rapport du poids d'iode mis en liberté par l'eau au poids de l'iode de l'acide iodique formé, ni le rapport du poids de l'oxygène au poids de l'iode total ne permettent de les caractériser comme sous-oxydes de l'iode; de là résulterait l'obligation d'admettre la combinaison de ces composés avec des proportions variables d'anhydride iodique, car il semble bien invraisemblable d'après leur constitution que les deux substances puissent cristalliser ensemble isomorphiquement.

Quoi qu'il en soit je n'ai pas retrouvé les composés décrits par Millon, mais j'en décrirai deux autres obtenus l'un au début l'autre vers la fin de la réduction.

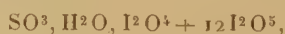
Lorsqu'on arrête le dégagement de l'oxygène presque à son début, comme l'indique Millon, et qu'on laisse la liqueur se refroidir lentement, on voit vers 150° se former des cristaux qui sont de petites aiguilles groupées ensemble et d'un jaune très clair.

Cette matière subit au contact de l'eau une décomposition comme la précédente, mais donne très peu d'iode et peu d'acide sulfurique; je l'ai analysée après l'avoir desséchée simplement entre deux assiettes de porcelaine poreuse pendant sept à huit jours, elle contenait certainement encore de l'acide sulfurique interposé dans les cristaux.

J'ai obtenu les résultats suivants :

	I.	II.
I (mis en liberté par l'eau)	0,87	0,9
I (de l'acide iodique)	72,93	73,06
O	23,01	23,01
SO ³	2,26	2,2
H ² O (calculé)	0,41	0,40
	99,48	99,60

Si l'on cherche à traduire des résultats par une formule, on obtient la suivante :



pour laquelle on calcule en effet les nombres qui suivent :

I (mis en liberté pour l'eau)	1,15
I (de l'acide iodique)	73,49
O	23,15
SO ³	1,81
H ² O	0,4
	100,00

Le second des composés se rapportant à ce type a été obtenu en poussant la réduction de l'acide iodique jusqu'au dégagement de vapeurs d'iode; on obtient ainsi un corps

bien cristallisé, qui se forme à chaud et qui donne à l'analyse les résultats suivants lorsqu'il a été complètement débarrassé de l'acide sulfurique qu'il retient mécaniquement :

	I.	II.
I (mis en liberté par l'eau).....	8,95	8,98
I (de l'acide iodique).....	56,17	56,27
O	17,65	17,71
SO ³	»	14,1
H ² O.....	»	3,21
		100,27

La formule qui représente le mieux ces résultats est la suivante :



on calcule, en effet,

I (mis en liberté par l'eau)...	8,72
I (de l'acide iodique).....	56,64
O.....	17,83
SO ³	13,72
H ² O	3,09
	100,00

On voit, par ce qui précède, la complication que présente cette réduction de l'acide iodique; elle permet bien de préparer des substances cristallisées dont les propriétés et la composition sont telles qu'on peut les envisager comme des combinaisons de l'acide sulfurique avec le peroxyde d'iode, mais la présence de l'acide iodique en proportions variables de l'une à l'autre de ces combinaisons ne permet pas de conclure d'une façon certaine, étant donné le nombre de ces substances que l'on peut préparer. Une seule d'entre elles, la première que j'ai décrite, s'est présentée comme une combinaison définie du peroxyde d'iode avec l'acide sulfurique.

Les résultats obtenus dans la troisième phase de la réduction sont beaucoup plus simples.

Troisième phase. — Si l'on pousse la réduction de l'acide iodique jusqu'à production d'abondantes vapeurs d'iode, la liqueur brunit de plus en plus; si l'on arrête l'opération à un moment quelconque, pendant le dégagement de l'iode, on obtient par refroidissement des poudres jaunes de compositions variables; si l'on maintient l'action de la chaleur pendant un temps suffisant, arrive un moment où la liqueur obtenue, qui est noire, ne laisse rien déposer en se refroidissant; mais, au bout de quelques jours, on voit apparaître des cristaux jaunes dont la formation s'effectue très lentement; elle dure souvent plusieurs mois; en même temps le liquide se décolore, soit complètement, soit en passant seulement de la couleur noire à une teinte légèrement brune ou jaune.

Ces circonstances m'ont amené à penser que la production des cristaux jaunes est due non pas à la réduction de l'acide iodique au sein de l'acide sulfurique, mais bien à quelque réaction lente qui s'effectuerait d'elle-même dans la liqueur refroidie.

L'iode est très peu soluble dans l'acide sulfurique : c'est généralement sous une couche de ce liquide que l'on fait fondre l'iode, et l'acide sulfurique ne prend qu'une légère teinte rose. Mais si l'acide sulfurique a préalablement dissous de l'acide iodique, il devient propre à dissoudre de l'iode en quantité notable. C'est donc à la dissolution de l'iode qu'est due la coloration brune de l'acide sulfurique lorsqu'on pousse assez loin la réduction de l'acide iodique et que l'iode est mis en liberté. Cet iode dissous se combine ensuite à l'acide iodique et donne un composé jaune cristallisé; à froid, cette réaction est très lente. Il arrive souvent que, toute cristallisation cessant, le liquide demeure coloré en brun foncé; il contient alors de l'iode et un peu d'acide iodique.

Une liqueur, qui avait déposé des cristaux et avait été abandonnée à elle-même pendant deux mois, a été analysée. 10^{cc} étant introduits avec de l'eau dans le matras de l'appareil qui m'a servi pour les dosages d'acide iodique, l'iode libre était distillé et dosé, l'acide iodique était ensuite réduit comme il a été indiqué. J'ai trouvé ainsi que 1^{lit} de la liqueur contenait 67^{gr} d'iode et 10^{gr}, 2 d'acide iodique.

L'iode dissous dans l'acide sulfurique s'oxyde immédiatement; si l'on ajoute de l'acide azotique, la coloration brune disparaît aussitôt; mais si la quantité d'acide azotique n'est pas suffisante pour oxyder tout l'iode, l'acide iodique formé se trouvera en présence d'iode dissous et se combinera à ce dernier pour donner des cristaux jaunes; c'est ainsi que j'ai pu obtenir une nouvelle cristallisation dans des liqueurs qui, depuis longtemps, n'avaient pas déposé un seul cristal.

Ce qui précède montre donc que, dans la troisième phase de la réduction de l'acide iodique, de l'iode est mis en liberté, qu'il se dissout dans l'acide sulfurique à la faveur de l'acide iodique qui y est encore contenu, et se combine à ce dernier pour donner un oxyde inférieur. On peut reproduire ce phénomène de la façon suivante : lorsque, dans une dissolution sulfurique chaude d'acide iodique, on introduit un poids d'iode égal au poids de l'acide iodique, l'iode entre en dissolution immédiatement, colore la liqueur en noir et, peu à peu, se forment des cristaux jaunes identiques aux précédents.

En résumé, l'iode est susceptible de réduire l'acide iodique en solution sulfurique. Le corps qui prend naissance dans cette réduction est jaune, il est très bien cristallisé; ses cristaux ont la forme d'octaèdres très allongés; leur système n'a pas été déterminé.

Bien débarrassés de l'acide sulfurique qui les imprègne, ils ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I (mis en liberté par l'eau)....	26,12
I (de l'acide iodique).....	39,04
O.....	12,3
SO ³	20,1
H ² O.....	2,19
	99,75

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Moyenne.
Rapport des deux poids d'iode....	1,509	1,497	1,543	1,5	1,498	1,494	1,506
Rapport de l'iode à l'oxygène....	5,292	5,282	5,296	5,286	5,296	5,297	5,291

Les nombres qui précèdent permettent d'attribuer au composé étudié la formule



pour laquelle la théorie exigerait les nombres suivants :

I (mis en liberté par l'eau)...	25,98
I (de l'acide iodique).....	38,98
O.....	12,28
SO ³	20,46
H ² O.....	2,3
	100,00

Rapport des deux poids d'iode.....	1,5
Rapport de l'iode à l'oxygène.....	5,291

Cette combinaison de l'acide pyrosulfurique et de l'anhydride iodeux est plus stable que ce dernier. Lorsqu'on la chauffe à l'abri de toute trace d'humidité, elle prend une couleur rouge très nette, sans émettre la moindre trace de vapeur d'iode tant que la température n'atteint pas 230° environ. Par le refroidissement elle reprend sa couleur jaune primitive. A partir de 230°, elle commence à se décomposer, et cette décomposition se fait en iode et oxygène; car si l'on analyse, après refroidissement, la

portion non décomposée, on trouve les mêmes résultats que précédemment : tous les produits de la décomposition ont été volatilisés.

Lorsqu'on chauffe cette matière vers 200° , dans un courant d'anhydride carbonique sec, le premier effet est la vaporisation de l'acide sulfurique retenu mécaniquement; elle correspond à une perte de poids toujours voisine de 2 pour 100. Vers 230° la décomposition commence et les pertes de poids deviennent beaucoup plus fortes, ainsi que le montrent les nombres suivants, qui correspondent à des temps de chauffe d'une heure environ :

I.		II.	
Perte de poids pour 100.		Perte de poids pour 100.	
$190-200^{\circ}$	1,84	$190-210^{\circ}$	1,4
$220-260^{\circ}$	4,91	$250-260^{\circ}$	7,88
$260-270^{\circ}$	7,72	$260-270^{\circ}$	7,5

On a vu que l'eau détruit instantanément ce composé, en donnant de l'iode, de l'acide iodique et de l'acide sulfurique. L'alcool anhydre le détruit aussi immédiatement, en donnant de l'iode et en s'oxydant pour donner de l'acide acétique. La dissolution d'iode dans l'alcool, obtenue ainsi, a été traitée par la potasse, puis évaporée à sec; le résidu, chauffé dans un tube à essai avec de l'anhydride arsénieux, dégage une forte odeur de cacodyle.

L'éther anhydre a une action plus violente que l'alcool; la décomposition de la combinaison sulfurique de l'anhydride iodeux se fait brusquement et le liquide est généralement projeté au dehors du tube où se fait l'essai.

En résumé, l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique donne d'abord de l'anhydride iodique; ce dernier se réduit ensuite en dégageant de l'oxygène, sans vapeurs d'iode, et donne des composés jaunes cristallisés qui, par leur composition et leurs propriétés, se rapportent au

peroxyde d'iode; quant à la troisième phase de la réaction, elle est très simple et se réduit à l'action réductrice de l'iode sur l'acide iodique; elle donne de l'anhydride iodeux, qui se combine à l'acide sulfurique pour former un composé cristallisé.

CHAPITRE II.

ACTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE SUR L'ACIDE IODIQUE.

L'action de l'acide phosphorique sur l'acide iodique a été jusqu'ici peu étudiée. Davy avait décrit une combinaison des deux acides, jaune, cristallisée, et pouvant se sublimer sans altération ⁽¹⁾. Ce composé n'existe certainement pas. Plus tard Sérullas ⁽²⁾ chercha s'il était possible d'obtenir quelque combinaison saline où figureraient l'acide iodique et l'acide phosphorique, en proportions constantes. Les essais étaient faits comme pour l'acide sulfurique et ne donnèrent pas de résultat. Dans un Mémoire plus récent, M. Blomstrand ⁽³⁾, cherchant à établir entre les deux acides certains rapports de constitution, sur lesquels je n'aurai pas à insister, essaya l'action de l'acide phosphorique sur l'acide iodique; leurs dissolutions, en agissant l'une sur l'autre, ne donnent naissance à aucun précipité et, de ce fait, l'auteur conclut qu'il n'existe pas de combinaison.

L'acide phosphorique étendu dissout, en effet, l'acide iodique et ce dernier cristallise par refroidissement sans qu'il y ait combinaison. L'action est toute différente si l'on fait agir de l'acide phosphorique concentré.

Dans cette étude j'ai fait usage de la dissolution siru-

⁽¹⁾ DAVY, *loc. cit.*

⁽²⁾ SÉRULLAS, *loc. cit.*

⁽³⁾ BLOMSTRAND, *loc. cit.*

peuse d'acide phosphorique à 60° qui entre en ébullition à une température voisine de 150°.

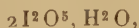
A cette température, elle dissout l'acide iodique et exerce sur lui une action déshydratante, qui permet de préparer un hydrate identique à celui qui a été déjà obtenu par l'action de l'acide sulfurique étendu de quatre molécules d'eau.

On porte à 150° la dissolution d'acide phosphorique qui entre en ébullition, on ajoute alors en excès de l'acide iodique finement pulvérisé et on fait bouillir pendant quelques instants; on décante ensuite le liquide clair et on laisse refroidir très lentement. Aussitôt on voit apparaître des petits cristaux brillants qui se forment très rapidement et tombent en pluie au fond du vase; ils ont généralement la forme de lamelles prismatiques et sont plus gros que ceux obtenus dans l'acide sulfurique. Ils ont cependant la même composition.

Après avoir été essorés à la trompe et égouttés pendant plusieurs jours sur de la porcelaine dégourdie dans une atmosphère sèche, ils retiennent encore des quantités notables d'acide phosphorique simplement interposé. Pour les en débarrasser à peu près complètement, il suffit de les broyer finement et de les essorer de nouveau en les pressant entre deux plaques de porcelaine poreuse; enfin on peut effectuer un lavage à l'alcool anhydre et on obtient une poussière cristalline qui ne retient que des traces d'acide phosphorique.

Dans ces conditions il arrive souvent que l'alcool réduit l'acide iodique et met de l'iode en liberté : aussi n'est-il pas prudent de l'employer.

L'analyse de ces cristaux a été faite complètement en dosant l'iode, l'oxygène et l'eau; leur composition répond à la formule



ainsi que cela résulte des nombres suivants :

		Calculé.		
I.....	73,81	} 97,12	74,05	} 97,38
O.....	23,31		23,33	
H ² O...	2,5		2,63	
99,62			100,00	

Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, cet hydrate correspond aux biiodates.

L'action de l'acide phosphorique sur l'anhydride iodique est toute différente. Il est indispensable, pour étudier cette action, d'employer de l'anhydride iodique bien exempt d'eau; on sait que ce dernier s'obtient facilement en chauffant l'acide à une température de 170°-200°. Lorsqu'on opère sur des quantités assez grandes d'acide iodique, il est bon de maintenir pendant un temps assez long, vingt-quatre heures par exemple, une température de 200° et de pulvériser plusieurs fois la matière afin de bien répartir dans toute la masse l'action de la chaleur. On s'assurera ensuite par des prises d'essai que l'anhydride iodique est complètement privé d'eau.

Projeté dans l'acide phosphorique bouillant à 150°, cet anhydride se dissout; l'expérience montre qu'il ne s'hydrate pas, mais qu'il forme avec l'acide phosphorique un composé complexe qui s'obtient de la façon suivante :

On porte à l'ébullition 500^{cc} environ d'acide phosphorique, et l'on projette peu à peu dans ce liquide de l'anhydride iodique jusqu'à ce qu'il cesse de se dissoudre; à ce moment on décante le liquide clair dans un vase de Bohême placé sur un fourneau à évaporation et l'on maintient à une douce chaleur. Contrairement à ce qui se passait dans le cas précédent, on ne voit tout d'abord aucune cristallisation se produire; ce n'est qu'au bout d'un certain temps et lorsque la température est descendue aux environs de 100° qu'apparaissent à la surface de longues aiguilles qui, peu à peu, commencent à se former au

fond du vase. Au bout de douze heures, la température étant maintenue aux environs de 60° , la cristallisation est terminée.

On obtient ainsi de très beaux cristaux prismatiques, longs parfois de $0^{\text{m}},02$ et même davantage qui possèdent un reflet nacré très remarquable.

On décante alors très soigneusement l'excès d'acide phosphorique, on essore les cristaux à la trompe, puis on les abandonne pendant quelque temps sur une assiette poreuse, dans une atmosphère sèche. Dans ces conditions, ils se débarrassent d'une grande partie de l'acide phosphorique qui les imprègne, mais il peut rester encore beaucoup de cet acide interposé dans les cristaux ou simplement à leur surface. Pour les en débarrasser, à peu près complètement, il suffit de les pulvériser et de les essorer de nouveau en les pressant pendant plusieurs jours entre deux plaques de porcelaine dégoudie au sein d'une atmosphère sèche. On peut au besoin enlever quelques traces d'acide phosphorique étranger par un lavage à l'alcool anhydre.

Ces cristaux se décomposent immédiatement au contact d'une petite quantité d'eau; ils deviennent laiteux, puis donnent une poudre blanche qui reste en suspension dans l'eau; au contact d'une plus grande quantité de liquide, ils se dissolvent purement et simplement. Dans le premier cas, l'acide iodique provenant de la décomposition ne trouvant pas assez d'eau pour se dissoudre reste à l'état de poudre blanche en suspension dans l'eau; dans le second, tout disparaît.

L'analyse a été faite de la façon suivante : le dosage de l'anhydride iodique étant fait en suivant la marche que j'ai indiquée au début de ce Mémoire, la détermination de l'eau a été faite par le procédé que j'ai décrit au Chapitre précédent, c'est-à-dire en calcinant la matière au contact de la litharge, dans un tube de verre garni d'une

colonne de cuivre en tournure et traversé par un courant d'anhydride carbonique sec. L'eau était recueillie à la sortie du tube par les procédés habituels et pesée. Restait l'acide phosphorique; un poids déterminé de la matière a été dissous dans l'eau et l'on a précipité cet acide au moyen de la liqueur molybdique. Le précipité de phosphomolybdate a été ensuite dissous dans l'ammoniaque, et l'acide phosphorique précipité de nouveau à l'état de phosphate ammoniac-magnésien a été pesé à l'état de pyrophosphate magnésien en suivant la marche ordinaire.

Les résultats ont été les suivants :

	I.	II.
I.....	73,39	96,55
O.....	23,16	
P ² O ⁵	2,32	2,26
H ² O.....	1,2	»
	100,07	

Ces nombres permettent d'assigner au composé étudié la formule complexe



pour laquelle le calcul donne, en effet, les nombres suivants :

I ² O ⁵	96,56
P ² O ⁵	2,28
H ² O.....	1,16
	100,00

Comme je l'ai dit précédemment, ce composé est détruit par l'eau, il ne peut donc être question de sa solubilité. De même, la recherche de ses sels, s'il en existe, ne peut s'effectuer par action directe de cet acide sur d'autres sels ou des bases en présence de l'eau. Toutefois, ces sels peuvent très bien s'obtenir en se servant, comme dissolvant, de l'acide phosphorique lui-même.

Phospho-iodate de potassium.

Préparation. — On commence par dissoudre dans l'acide phosphorique sirupeux, en ébullition à 150°, du phosphate de potassium, puis on ajoute peu à peu de l'anhydride iodique, comme il a été dit précédemment, de façon à donner naissance à l'acide complexe, qui vient d'être décrit. Après saturation, le liquide clair est décanté, puis abandonné à un refroidissement très lent et finalement maintenu à la température de 60° environ, comme dans le cas précédent. Au bout d'un certain temps seulement, et lorsque la température s'est suffisamment abaissée, apparaissent des cristaux prismatiques dont le dépôt est terminé au bout d'une douzaine d'heures. Ces cristaux, très longs et assez semblables aux précédents, ne sont pas toutefois, comme ces derniers, doués d'un reflet nacré très prononcé.

Au contact de l'eau, ils se décomposent et se dissolvent simplement si l'eau est en quantité suffisante, ainsi que je l'ai indiqué plus haut pour l'acide.

Pour les débarrasser de l'acide phosphorique, qui les souille, ils ont été traités comme il a été dit précédemment.

Leur analyse a été faite en dosant séparément l'acide phosphorique, l'anhydride iodique et l'eau, comme dans le cas précédent, mais le dosage de la potasse a dû être fait d'une façon particulière. Un poids déterminé du sel ayant été dissous dans une petite quantité d'eau, on a ajouté un léger excès d'eau de baryte; cette dernière a précipité l'acide phosphorique à l'état de phosphate tribarytique et la plus grande partie de l'acide iodique à l'état d'iodate de baryum. Au moyen d'un courant d'anhydride carbonique, on s'est ensuite débarrassé de l'excès de baryte. Ceci fait, le liquide qui contient toute la potasse a été filtré, puis additionné de quelques gouttes d'acide sul-

furique qui précipite encore quelquefois des traces de sulfate de baryum. Après une nouvelle filtration, le liquide obtenu, qui ne contient plus que du sulfate de potassium et un excès d'acide sulfurique, a été évaporé à sec et le résidu calciné a permis de peser la potasse à l'état de sulfate.

Les résultats ont montré que le sel étudié a une composition que l'on peut représenter par la formule suivante :



j'ai trouvé en effet :

	I.	II.	Calculé.
I.....	69,36	69,38	
O.....	21,75	21,89	90,81
P ² O ⁵ ...	2,31	»	2,15
K ² O....	5,52	»	5,68
H ² O...	1,31	1,32	1,36
	100,21		100,00

Phospho-iodate d'ammonium.

Préparation. — Le phospho-iodate d'ammonium, tout à fait semblable au sel précédent, se prépare en suivant la même marche que pour ce dernier, le phosphate d'ammonium étant substitué au phosphate de potassium. Il est également constitué par de beaux prismes doués d'un faible reflet nacré.

L'analyse de ce sel a été faite en suivant la méthode indiquée; l'ammoniaque était séparée et dosée au moyen de l'appareil de M. Schloësing.

Les résultats conduisent à une composition représentée par la formule



toute semblable à celle du phospho-iodate de potassium,

sauf toutefois en ce qui concerne l'eau combinée; j'ai trouvé, en effet, les nombres suivants, l'eau étant dosée par différence :

		Calculé.
I.....	69,41	91,37
O.....	21,96	
P ² O ⁵	2,25	2,16
(AzH ³) ² O ..	3,12	3,16
H ² O.....	3,26	3,29
	100,00	100,00

Phospho-iodate de sodium.

Préparation. — En suivant une marche identique aux précédentes, on est conduit à la préparation du sel de sodium. Ce nouveau sel est, toutefois, moins soluble que ceux de potassium et d'ammonium dans l'acide phosphorique; peu de temps après que le liquide décanté a été abandonné au refroidissement, apparaissent les premiers cristaux; leur formation dure peu de temps. On obtient ainsi de tout petits prismes chez lesquels n'apparaît plus le reflet nacré caractéristique des produits précédents.

Après avoir décanté l'acide phosphorique, on essore ces cristaux à la trompe, puis on les dessèche sur de la porcelaine dégourdie, comme je l'ai indiqué.

L'analyse de ce sel est tout à fait semblable à celle du phospho-iodate de potassium. Elle conduit à la formule suivante :



comme le montrent les nombres trouvés :

	I.	II.	Calculé.
I.....	68,91	68,98	90,87
O.....	21,70	21,77	
P ² O ⁵	»	2,21	2,14
Na ² O.....	»	5,65	5,63
H ² O.....	»	1,41	1,36
		100,02	100,00

On voit que si les sels de potassium et d'ammonium contiennent 4 molécules d'alcali pour un groupement ($P^2O^5, 18I^2O^5$), le sel de sodium contient 6 molécules de soude; il y a là une différence notable qui s'accroîtra encore davantage avec le sel suivant.

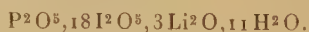
Phospho-iodate de lithium.

Préparation. — On dissout du phosphate de lithium dans l'acide phosphorique bouillant et l'on continue la préparation comme précédemment. Le sel cristallise par refroidissement; il ne ressemble en rien aux sels de potassium et d'ammonium et se rapproche plutôt du précédent. Ce sont de tout petits cristaux formés de lamelles prismatiques terminées par des biseaux; vues par transparence, elles prennent de très belles colorations et ont une action très vive sur la lumière polarisée.

Leur analyse a été faite comme pour les sels précédents; toutefois, le phosphate de lithium étant insoluble dans les liqueurs neutres ou alcalines, le dosage de la lithine n'a pu être effectué comme celui de la potasse et de la soude; j'ai eu recours au procédé suivant :

Un poids déterminé du phospho-iodate de lithium a été dissous dans un peu d'eau additionnée de quelques gouttes d'acide azotique. En ajoutant à la liqueur ainsi obtenue un léger excès d'azotate de bismuth, l'acide phosphorique a été précipité ainsi que la plus grande partie de l'acide iodique. La liqueur filtrée contenait toute la lithine; elle a été débarrassée de l'excès de bismuth par un courant d'hydrogène sulfuré. Après séparation du sulfure de bismuth, le liquide filtré a été additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique et évaporé à sec; le résidu calciné a permis de doser la lithine à l'état de sulfate.

Les résultats obtenus conduisent à une composition représentée par la formule



Les nombres trouvés sont, en effet,

	I.	II.	Calculé.
I.....	70,96	70,97	93,33
O.....	22,36	22,34	93,33
P ² O ⁵	2,26	»	2,21
Li ² O.....	1,32	»	1,39
H ² O.....	3,2	»	3,07
	100,10		100,00

On voit que si les sels de potassium et d'ammonium contiennent 4 molécules d'alcali et le sel de sodium 6, celui de lithium n'en contient plus que 3. La manière dont ces sels ont été obtenus, en présence d'une grande quantité d'acide phosphorique, est sans doute la raison de cette différence; il est permis également de supposer que ce ne sont peut-être pas les sels d'un acide particulier possédant une basicité déterminée, mais bien des combinaisons de l'acide phosphorique avec des iodates très acides non isolés jusqu'à présent.

Quoi qu'il en soit, ces composés complexes ne pouvant être obtenus qu'en présence d'acide phosphorique très concentré, ainsi que je l'ai indiqué plus haut, il n'est pas possible de faire varier le degré d'acidité du liquide, de telle façon que l'on puisse obtenir des sels plus ou moins acides; je me suis borné à décrire ces deux derniers sels tels que je les ai obtenus à plusieurs reprises dans les conditions indiquées.

Ces quatre sels alcalins sont les seuls qui aient pu être préparés; avec d'autres métaux, les alcalino-terreux, le magnésium, l'argent, je n'ai obtenu que des iodates sans acide phosphorique combiné.

CHAPITRE III.

ACTION DE L'ACIDE MOLYBDIQUE SUR L'ACIDE IODIQUE
ET LES IODATES.

J'avais obtenu et publié ⁽¹⁾ les principaux résultats auxquels m'a conduit l'étude que j'ai faite de cette question, lorsque j'ai eu connaissance d'un Mémoire publié antérieurement sur le même sujet par M. Blomstrand ⁽²⁾. Mais ce Mémoire n'est guère qu'une ébauche suffisante sans doute pour le but que s'était proposé l'auteur, qui s'exprime ainsi à ce sujet : « Pour appuyer l'opinion à laquelle j'étais arrivé en ce qui concerne les rapports qui existent entre l'acide iodique et l'acide phosphorique, je me suis tout d'abord trouvé amené, dès 1885, à chercher des contreparties au sulfo-iodate connu déjà depuis longtemps, mais existant à peu près seul. Pour des raisons de voisinage, le premier essai fut fait avec l'acide molybdique ; il réussit et en entraîna d'autres, partie avec succès, comme avec l'acide chromique et l'acide tungstique, partie infructueusement comme avec l'acide phosphorique principalement. »

En mélangeant des solutions aqueuses de molybdate de sodium et d'acide iodique, et en ajoutant de l'acide nitrique, M. Blomstrand obtient une liqueur limpide qui, par addition de nitrate de potassium et de nitrate d'ammonium, donne naissance à des précipités cristallins ; ce sont deux sels représentés par les formules



Le sel de sodium n'est pas obtenu, mais « l'absence de tout précipité, quand deux solutions de molybdate de so-

⁽¹⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXIII, p. 178.

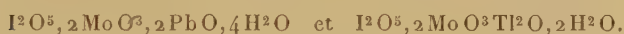
⁽²⁾ *Loc. cit.*

dium et d'acide iodique en proportions calculées sont mélangées, peut être invoquée comme preuve de l'existence réelle du sel ».

Ce sont là les sels d'un acide particulier que M. Blomstrand prépare de la façon suivante. En faisant bouillir avec de l'acide sulfurique un mélange de molybdate et d'iodate de baryum, il obtient une solution d'acide molybdo-iodique qui ne cristallise pas par refroidissement; soumise à l'évaporation, elle donne une sorte de matière jaunâtre, cassante et résineuse à laquelle il attribue la formule



Au moyen de la dissolution de cet acide, M. Blomstrand obtient encore avec les sels de plomb et de thallium deux précipités amorphes auxquels il attribue les formules



Je dois constater que, si les analyses relatées dans ce Mémoire contiennent souvent des nombres obtenus avec une approximation à peine suffisante, ceux qui concernent ces deux derniers dévoilent couramment des écarts de 20 pour 100 sur la matière à doser.

L'analyse de ces composés est, en effet, assez délicate et voici comment s'exprimait à ce sujet M. Blomstrand : « Les difficultés particulières que, dès le début, présentait l'analyse du sel molybdique contenant de l'iode ne contribua pas peu à ce que je m'en tins là sur ces expériences préliminaires, et donnant la préférence à d'autres travaux dont j'étais occupé, je remis ces recherches à une époque ultérieure. »

La méthode qui fut adoptée par la suite, est une méthode par voie sèche qui consiste essentiellement à calciner la matière dans un tube de verre parcouru par un courant d'air sec. Une spirale d'argent fixe l'iode mis en liberté;

à la sortie du tube l'eau est absorbée dans des tubes à chlorure de calcium, et l'oxygène se dégage. Quant au résidu fixe de la calcination, il est constitué par un molybdate et permet de doser l'acide molybdique et la base.

Il paraît peu probable que cette méthode puisse conduire à de bons résultats, car, lorsqu'on calcine un molybdo-iodate, il ne fond pas et le résidu de la calcination retient toujours de l'iode qui le colore en rose; j'ai donc cru devoir employer le procédé suivant, qui m'a toujours conduit à de très bons résultats.

Je ne décrirai pas les dosages de l'acide iodique de la base alcaline ou métallique et de l'eau qui ont été faits de la façon ordinaire. Mais, en ce qui concerne l'acide molybdique, je me suis heurté à de sérieuses difficultés et la seule méthode qui m'ait permis d'atteindre le but est la suivante ⁽¹⁾ :

Au voisinage de 200° l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'acide molybdique ou un molybdate donne naissance à une combinaison des deux acides de composition $\text{MoO}_3, 2\text{HCl}$. Ce composé blanc est volatil à la température à laquelle il prend naissance et se sublime en longues aiguilles au voisinage de la partie chauffée. Il est très soluble dans l'eau et sa dissolution évaporée laisse un dépôt d'anhydride molybdique amorphe ⁽²⁾. Telle est la réaction qui permet de doser cet anhydride.

On dispose le molybdo-iodate finement pulvérisé dans un tube de verre horizontal dont l'extrémité légèrement étirée et recourbée vers le bas est raccordée au moyen d'un bouchon de caoutchouc avec un tube de Will et Warrentrapp. Ce tube contient un peu d'eau dans laquelle les gaz viennent barboter au sortir du tube horizontal. On envoie dans celui-ci un courant d'acide chlorhydrique bien sec

⁽¹⁾ PÉCHARD, *Comptes rendus*, t. CXIV.

⁽²⁾ DEBRAY, *Comptes rendus*, t. XLVI.

et l'on chauffe la nacelle avec un bec Bunsen. Tout d'abord l'acide iodique est décomposé, du chlorure d'iode se forme et distille; on voit ensuite apparaître les cristaux de la chlorhydrine molybdique qui peu à peu tapissent le tube au voisinage de la partie chauffée. Quand la réaction est terminée on retire la nacelle qui ne contient plus qu'un chlorure et au moyen d'un jet d'eau on fait tomber tout l'acide molybdique dans une fiole conique où l'on verse également le contenu du tube de Will. On évapore à sec tout doucement afin de chasser complètement le chlorure d'iode; il reste un résidu d'anhydride molybdique, on le redissout au moyen d'un peu d'eau régale, on décante soigneusement dans une capsule de porcelaine tarée et l'on évapore à sec de nouveau à une température de 60° à 80° environ. Dans ces conditions il ne se produit aucune perte d'anhydride molybdique; on peut le peser très exactement.

Cette méthode qui donne de bons résultats avec les sels des métaux alcalins ou alcalino-terreux, qui peut s'appliquer également au sel d'argent, se trouve en défaut avec les sels métalliques proprement dits, dont les chlorures sont assez volatils pour être entraînés par le courant d'acide chlorhydrique. J'ai dû avoir recours au procédé suivant. Le molybdo-iodate, généralement peu soluble, est mis au contact d'une petite quantité d'eau à laquelle on ajoute, suivant les cas, de la potasse ou du carbonate de sodium, en ayant soin de ne pas mettre un trop grand excès de ces réactifs. Le tout est maintenu quelque temps à une douce chaleur, puis porté à l'ébullition. Dans ces conditions, le molybdo-iodate est décomposé, les deux acides forment séparément des sels alcalins solubles et l'oxyde métallique reste non dissous soit à l'état libre, soit à l'état de carbonate. La liqueur filtrée est recueillie dans une capsule de porcelaine, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique qui sature l'excès d'alcali et met en liberté une partie de l'acide molybdique, puis évaporée très lentement au bain

de sable. Le résidu fixe contient tout l'acide molybdique à l'état de sel alcalin ou à l'état libre; il suffit de le recueillir avec beaucoup de soin et de le soumettre à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique comme il a été dit plus haut. Les dernières portions du résidu qui restent sur les parois de la capsule de porcelaine sont dissoutes au moyen de quelques gouttes de potasse que l'on décante dans la nacelle de porcelaine où se fera l'opération suivante; on y joint les eaux de lavage et l'on évapore à sec.

On aurait pu craindre dans ces conditions la production d'un molybdate double soluble ou insoluble qui viendrait fausser les résultats; je me suis assuré qu'il ne s'en produit pas, le dépôt obtenu en solution alcaline ne contient pas d'acide molybdique, la liqueur filtrée ne contient que de la potasse ou de la soude.

Reste un cas particulier, celui où le métal doit être précipité par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque : c'est le plus simple. Après précipitation, la liqueur filtrée est soumise à l'évaporation dans une fiole conique; on traite ensuite le résidu par l'eau régale à l'ébullition pour détruire toute l'ammoniaque et l'acide iodique; on évapore à sec de nouveau, puis on reprend encore par l'eau régale le résidu formé d'acide molybdique; on décante, on évapore et l'on pèse comme précédemment.

Acide molybdo-iodique.

On sait que l'hydrate molybdique jaune $\text{MoO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ qui se dépose lentement à l'état cristallisé dans les flacons où l'on conserve le réactif molybdique, jouit de certaines propriétés que ne possède pas l'anhydride MoO^3 ; il est par exemple soluble dans l'acide phosphorique, ce qui permet de préparer immédiatement l'acide phospho-molybdique.

C'est ce fait qui m'a conduit à essayer son action sur

l'acide iodique et les iodates. Tandis que l'anhydride molybdique se dissout uniquement dans l'iodate de sodium, l'hydrate jaune de cet acide se dissout au contraire très facilement dans l'acide iodique et les iodates solubles. Ici se présentait une difficulté : cet hydrate ne se trouve pas dans le commerce, et sa préparation est extrêmement longue puisqu'il ne se dépose qu'avec une grande lenteur des solutions de molybdate d'ammonium dans l'acide azotique. On peut toutefois activer notablement sa formation en préparant le réactif molybdique avec une dose de molybdate d'ammonium de trois à quatre fois plus forte que celle qu'indiquent les traités; j'ai pu ainsi, en opérant sur six à sept litres de liquide préparer en six mois 500^{gr} environ de cet hydrate molybdique.

Cependant je serais difficilement venu à bout du travail dont je vais exposer les résultats, sans l'obligeance de M. Aubin, Directeur du Laboratoire de la Société des Agriculteurs de France, qui a pu mettre à ma disposition plus de 1^{kg} d'hydrate molybdique; je lui adresse ici mes sincères remerciements.

L'acide iodique s'unit à 2 molécules d'acide molybdique pour donner un acide complexe que l'on peut obtenir par l'un des procédés suivants :

I. M. Blomstrand l'a préparé (¹), ainsi que je l'ai déjà indiqué, en faisant bouillir avec de l'acide sulfurique en proportion calculée, le mélange de 2 molécules de molybdate de baryum et 1 molécule d'iodate de baryum; mais le mélange de ces deux sels insolubles s'attaque difficilement et finalement on obtient une solution d'acide molybdo-iodique contenant de l'acide sulfurique en excès. Ce procédé ne m'a pas donné de bons résultats.

II. Comme on le verra plus loin, la préparation du molybdo-iodate de sodium est très facile et n'exige pas

(¹) BLOMSTRAND, *loc. cit.*

autre chose que l'acide molybdique. On peut partir de ce sel pour préparer l'acide molybdo-iodique. On dissout à l'ébullition le molybdo-iodate de sodium dans l'eau et l'on ajoute à la solution bouillante de l'azotate de baryum, par refroidissement le molybdo-iodate de baryum cristallise. Ce dernier sel obtenu, on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique en proportion calculée et un peu d'acide azotique. On filtre pour séparer le sulfate de baryum et la dissolution d'acide molybdo-iodique ainsi obtenu cristallise par évaporation. L'acide obtenu contient encore un peu d'acide sulfurique qui le rend déliquescent.

III. Le meilleur procédé de préparation de l'acide molybdo-iodique consiste à dissoudre 2 molécules d'hydrate molybdique dans 1 molécule d'acide iodique en solution étendue.

On maintient la solution d'acide iodique à une température voisine de l'ébullition et l'on ajoute par petites portions l'hydrate molybdique finement pulvérisé; il se dissout très-vite, mais soit qu'il contienne un peu d'anhydride molybdique insoluble, soit que ce dernier provienne d'une destruction partielle de l'hydrate par la chaleur, la liqueur devient trouble. On la filtre, et l'on obtient un liquide jaune, limpide, qui devient sirupeux en se refroidissant. Pour obtenir l'acide molybdo-iodique cristallisé, on ajoute à sa dissolution chaude le tiers environ de son volume d'acide azotique. A froid cet acide produit un abondant précipité blanc, mais à chaud ce dernier est soluble et la dissolution évaporée lentement au bain de sable laisse déposer de l'acide molybdo-iodique cristallisé.

Ce sont des petits prismes microscopiques, très courts, parfaitement blancs et agissant sur la lumière polarisée. C'est là d'ailleurs, comme on le verra par la suite, une propriété commune à tous ces corps.

Quand le dépôt d'acide molybdo-iodique est formé, on

l'essore à la trompe pour le débarrasser autant que possible du liquide qui l'imprègne; il est ensuite desséché dans le vide. Après cette opération, il contient encore beaucoup d'acide azotique; pour l'en débarrasser, on l'abandonne de nouveau dans le vide pendant quelques jours au-dessus d'une grande quantité de potasse qui absorbe l'acide azotique au fur et à mesure qu'il se vaporise.

L'analyse de cet acide complexe se fait plus simplement que celle de ses composés. L'acide iodique et l'eau étant dosés par les méthodes indiquées, il a suffi d'en faire bouillir un poids connu avec de l'acide chlorhydrique pour détruire l'acide iodique; après évaporation à sec, le résidu est constitué par l'acide molybdique, on le redissout dans un peu d'eau régale et on le pèse ensuite dans une capsule de porcelaine.

L'acide molybdo-iodique cristallisé a une composition représentée par la formule



Les nombres trouvés ont été en effet :

		Calculé.
I^2O^5	50,85	50,76
MoO^3	43,80	43,77
H^2O	5,37	5,47
	100,02	100,00

Ce n'est pas un corps déliquescent quand il est pur, et il est extrêmement soluble dans l'eau avec laquelle il forme un sirop épais ou une sorte de gomme, si l'eau est en petite quantité. Soumise à l'évaporation, sa solution aqueuse donne une sorte de résine, légèrement jaunâtre, translucide, et cette dernière, abandonnée dans une atmosphère sèche, se fendille, se boursoufle et finalement se

transforme en une poussière blanche. Un fort refroidissement ne le fait pas cristalliser.

Il est insoluble à froid dans l'acide azotique qui le précipite de ses solutions aqueuses. A chaud, il est soluble et cristallise par refroidissement ou évaporation.

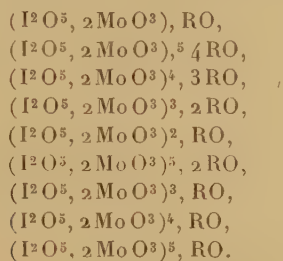
Il est soluble dans l'alcool, mais il ne cristallise pas par évaporation de sa solution alcoolique; le résidu est encore une matière d'aspect résineux, dure, cassante, et généralement colorée en brun par de l'iode qui provient de la réduction de l'acide iodique par l'alcool.

Lorsqu'on verse dans la solution d'un sel alcalin ou métallique une dissolution d'acide molybdo-iodique étendue, elle est coagulée comme le serait une dissolution d'albumine; ce coagulum d'abord transparent dans un grand nombre de cas, devient peu à peu opaque; avec certains sels comme ceux de baryum, de fer, de plomb, de bismuth et d'argent, il prend immédiatement ce dernier aspect et se transforme rapidement en un abondant précipité.

Les sels de l'acide molybdo-iodique, généralement peu solubles dans l'eau, le sont davantage dans l'eau acidulée par l'acide azotique. Ils peuvent s'obtenir facilement cristallisés par l'action de l'acide molybdo-iodique sur les azotates; dans ces conditions, de l'acide azotique est mis en liberté, et, avec certains métaux, on obtient des molybdo-iodates acides. Cette méthode m'a servi pour tous les métaux dont les iodates sont peu solubles ou insolubles; quant aux autres, la dissolution de l'hydrate molybdique dans l'iodate conduit directement au molybdo-iodate.

En présence d'un acide étranger, l'acide azotique, par exemple, l'acide molybdo-iodique peut donner des sels acides en assez grand nombre, de même que cela se produit dans les mêmes circonstances pour l'acide molyb-

dique. Ceux que j'ai préparés se rapportent aux différents types suivants :



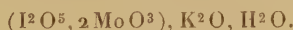
Le premier est le type des molybdo-iodates normaux.

Molybdo-iodates de potassium.

Le sel normal s'obtient en dissolvant l'hydrate molybdique dans l'iodate de potassium. On ajoute peu à peu 2 molécules d'hydrate molybdique finement pulvérisé à la dissolution étendue et bouillante d'une molécule d'iodate de potassium $\text{I}^2\text{O}^6\text{K}^2$. Quand la dissolution est effectuée, on filtre; la liqueur obtenue est légèrement colorée en jaune et cristallise rapidement par refroidissement.

Le molybdo-iodate de potassium cristallisé est formé de petits prismes microscopiques, groupés en forme d'étoiles, qui agissent fortement sur la lumière polarisée.

Essoré et desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, il a une composition représentée par la formule



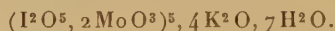
L'analyse donne, en effet :

		Calculé.
I^2O^5	45,54	45,50
MoO^3	39,21	39,24
K^2O	12,88	12,81
H^2O	2,4	2,45
	100,03	100,00

Ce sel est peu soluble dans l'eau qui, à la température de 15°, en dissout 3^{gr},45 par litre, et 28^{gr},38 à 100°; il est plus soluble dans l'eau acidulée par l'acide azotique; sa dissolution est légèrement jaune, tandis que le sel cristallisé est blanc.

J'ai préparé plusieurs sels acides de potassium soit en faisant réagir l'acide iodique sur le molybdate de potassium en solution azotique, soit par l'action de l'acide molybdo-iodique sur l'azotate de potassium en présence de l'acide azotique en proportions variables.

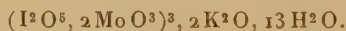
L'acide molybdo-iodique, en réagissant sur l'azotate de potassium, donne naissance à un sel acide dont la composition est représentée par la formule



L'analyse donne les résultats suivants :

	I.	II.	Calculé.
I.....	34,76	} 45,75	46,22
O.....	10,99		
MoO ³	40,69	»	39,87
K ² O.....	10,83	10,93	10,42
H ² O.....	3,49	»	3,49
	100,76		100,00

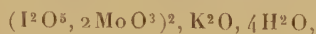
La même réaction, effectuée en présence de 20^{gr} d'acide azotique pour 285^{gr} d'eau, donne un autre sel, plus acide que le précédent, et répondant à la formule



On trouve, en effet, les nombres suivants :

	I.	II.	Calculé.
I.....	33,38	} 43,87	43,81
O.....	10,49		
MoO ³	38,05	»	37,78
K ² O.....	8,21	8,51	8,22
H ² O.....	9,51	»	10,19
	99,64		100,00

En continuant à augmenter la proportion d'acide azotique, on voit diminuer la quantité de potasse unie à l'acide molybdo-iodique. En présence de 40^{gr} d'acide azotique pour 270^{cc} d'eau, on obtient le sel

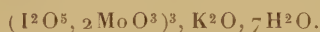


qui a été également préparé en faisant agir l'acide iodique sur une dissolution de molybdate de potassium en présence de l'acide azotique.

L'analyse de ce sel a conduit aux nombres suivants :

	I.	II.	Calculé.
I..... 35,93	47,12	47,82	47,37
O..... 11,19			
MoO ³	40,78	41,31	40,85
K ² O.....	6,84	7,11	6,67
H ² O.....	5,31	»	5,11
	100,05		100,00

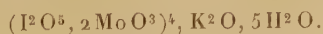
En présence de 80^{gr} d'acide azotique pour 240^{cc} d'eau, on obtient un autre sel : c'est le tri-molybdo-iodate dont la composition répond à la formule



L'analyse de ce sel donne les résultats suivants :

		Calculé.
I..... 36,62	48,12	48,04
O..... 11,5		
MoO ³	41,75	41,42
K ² O.....	4,58	4,52
H ² O.....	5,75	6,02
	100,20	100,00

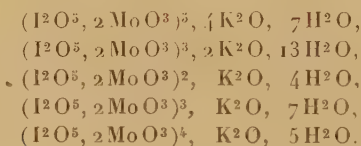
Enfin, on obtient le quadri-molybdo-iodate de potassium en opérant avec 120^{gr} d'acide azotique étendus de 200^{gr} d'eau. Au bout de quelque temps, le sel se dépose; il répond à la formule



L'analyse a donné les nombres suivants :

	I.	II.	Calculé.
I.....	37,85	} 49,72	49,68
O.....	11,87		
Mo O ³	42,51	»	42,82
K ² O.....	3,55	3,79	3,49
H ² O.....	3,82	»	4,03
	99,60		100,00

Une plus forte proportion d'acide azotique ayant donné naissance au même sel, je n'ai pas poussé plus loin la recherche des sels acides de potassium. Ce qui précède montre clairement que l'acide molybdo-iodique peut donner, en présence de l'acide azotique, des sels acides en assez grand nombre; ceux qui ont été obtenus pour le potassium sont les suivants :



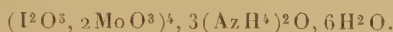
Tous ces sels sont cristallisés; leurs cristaux, toujours très petits, agissent sur la lumière polarisée; ils sont plus solubles dans l'eau que le sel normal et leur solubilité augmente avec leur caractère acide.

Molybdo-iodates d'ammonium.

L'acide iodique donne à froid un précipité dans la dissolution azotique de molybdate d'ammonium qui constitue le réactif molybdique. Ce précipité, soluble à chaud, cristallise par refroidissement; les cristaux qu'on obtient alors sont très petits et ne se voient bien qu'en lumière polarisée, sur laquelle ils ont une action très nette.

Le composé ainsi obtenu est un sel de l'acide molybdo-iodique, c'est un sel acide d'un nouveau type; dans la suite de ce travail, on trouvera plusieurs exemples de composés analogues.

L'analyse donne pour ce sel une composition représentée par la formule



Les nombres trouvés sont, en effet :

		Calculé.
I.	37,07	} 48,48 48,55
O.	11,41	
MoO ³	41,98	41,86
(AzH ⁴) ² O ...	5,84	5,66
H ² O.....	3,7	3,93
	100,00	100,00

Cette analyse se fait d'une manière particulièrement simple; pour doser l'acide molybdique, on a fait bouillir un poids déterminé du molybdo-iodate avec de l'eau régale; celle-ci enlève du même coup l'acide iodique et l'ammoniaque; reste l'acide molybdique, que l'on pèse. L'ammoniaque a été dosée à la manière ordinaire en suivant la méthode indiquée par M. Schlœsing.

Quand il est desséché, ce molybdo-iodate d'ammonium est légèrement jaunâtre.

La dissolution de l'hydrate molybdique dans l'iodate d'ammonium, en suivant la marche indiquée pour le potassium, permet de préparer un autre sel d'ammonium tout à fait semblable à celui du métal précédent. La liqueur jaune obtenue à la température de l'ébullition cristallise très vite par refroidissement, donne un sel cristallisé ayant un aspect tout à fait semblable à celui que présente le sel de potassium et agissant sur la lumière polarisée comme ce dernier.

Sa composition est représentée par la formule



Les nombres trouvés ont été, en effet :

		Calculé.
I^2O^5	48,33	48,27
MoO^3	41,56	41,62
$(\text{AzH}^4)^2\text{O}$	7,58	7,51
H^2O	2,53	2,60
	100,00	100,00

Ce sel est également peu soluble dans l'eau, qui en dissout 5^{gr}, 39 par litre à la température de 15° et 30^{gr}, 94 à la température d'ébullition; il est plus soluble dans l'eau acidulée par l'acide azotique. Cette dissolution azotique précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate.

Molybdo-iodate de sodium.

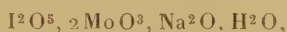
Préparation. — On obtient très facilement ce sel par l'action de l'acide molybdique ordinaire sur l'iodate de sodium.

Dans la dissolution très étendue et bouillante d'une molécule d'iodate de sodium, on introduit deux molécules d'acide molybdique; on fait bouillir pendant une heure environ en ajoutant de l'eau de temps en temps, et au bout de ce temps on filtre. La liqueur filtrée est jaune, et le molybdo-iodate de sodium cristallise dès les premiers moments du refroidissement. Le corps solide qui reste sur le filtre n'est pas de l'acide molybdique, il est cristallisé : c'est l'excès du molybdo-iodate de sodium qui n'a pu être dissous dans la quantité d'eau employée; on le dissoudra dans l'eau et l'on filtrera de nouveau pour séparer un peu d'acide molybdique insoluble. Ces opérations doivent être

effectuées en présence de beaucoup d'eau, car le sel est peu soluble.

On obtient ainsi un corps très bien cristallisé en aiguilles longues et très fines qui sont toujours groupées en étoiles; elles ont une action très énergique sur la lumière polarisée.

Essoré et desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, ce sel ne contient plus qu'une molécule d'eau et répond à la formule.



ainsi que le montrent les résultats suivants :

		Calculé.
I^2O^5	47,45	47,58
MoO^3	41,12	41,02
Na^2O	8,85	8,83
H^2O	2,49	2,57
	99,91	100,00

Ce sel est peu soluble dans l'eau qui en dissout par litre 6^{gr},97 à la température moyenne de 15° et 22^{gr},74 à la température de 90°. Il est bien plus soluble dans l'eau acidulée par l'acide azotique; de l'eau contenant 10 pour 100 d'acide azotique en dissout à froid 23^{gr},78 par litre, c'est-à-dire autant que l'eau pure à la température de l'ébullition.

L'action de l'acide iodique sur le molybdate de sodium en solution azotique ne donne pas de molybdo-iodate acide.

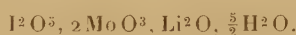
Molybdo-iodate de lithium.

L'acide molybdique est insoluble dans l'iodate de lithium, mais l'hydrate molybdique y est au contraire très soluble et permet d'obtenir très facilement le molybdo-iodate de lithium.

Préparation. — On chauffe, à une température voisine

de l'ébullition, la dissolution d'une molécule d'iodate de lithium, on ajoute ensuite deux molécules d'hydrate molybdique finement pulvérisé. La dissolution se fait très vite, on filtre le liquide qui est légèrement trouble et l'on obtient une liqueur limpide qui ne cristallise pas par refroidissement. Évaporée lentement au bain de sable, ce n'est que lorsqu'elle est réduite à un très petit volume qu'elle cristallise et se prend en masse. On obtient ainsi des cristaux extrêmement petits, dont la forme est difficile à définir, qui semblent être des agglomérations de petites lamelles agissant énergiquement sur la lumière polarisée.

Ce sel, bien essoré puis desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, a une composition représentée par la formule



L'analyse a donné, en effet :

		Calculé.
I.....	36,78	} 48,35 47,92
O.....	11,57	
MoO ³	41,33	41,32
Li ² O.....	3,95	4,3
H ² O.....	6,42	6,46
	100,05	100,00

En séchant, ce sel devient compact et semble perdre difficilement les dernières traces d'eau non combinée.

Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que les sels précédents; à la température de 15°, 1^{lit} d'eau en dissout 197^{gr}, 83.

Il est moins soluble dans l'acide azotique qui le précipite de ses dissolutions aqueuses.

L'iodate de lithium jouit de la propriété remarquable de dissoudre l'hydrate molybdique en proportion beaucoup plus grande que celle qui est nécessaire à la forma-

tion du sel précédent. On peut très facilement, avec une molécule d'iodate de lithium, dissoudre quatre molécules d'hydrate molybdique, mais la liqueur ainsi obtenue ne cristallise pas; évaporée tout doucement, elle finit par donner une matière solide translucide, sorte de gomme légèrement jaune, extrêmement soluble dans l'eau. L'alcool ajouté en grande quantité à cette dissolution ne produit qu'un léger trouble, puis peu à peu un sel cristallisé se dépose, c'est le molybdo-iodate précédent. Il ne semble donc pas exister de molybdo-iodate contenant plus de deux molécules d'acide molybdique pour une d'acide iodique.

Lorsqu'on fait bouillir 1 molécule d'iodate de sodium avec quatre molécules d'hydrate molybdique, on obtient bien une masse blanche qui, vue au microscope, se montre formée de petites aiguilles agissant sur la lumière polarisée, mais il y a aussi de l'acide molybdique amorphe provenant de la décomposition de l'hydrate; si, en effet, on essaye de dissoudre ce corps dans l'eau, il y a un résidu blanc abondant qui ne se dissout pas : c'est de l'acide molybdique, et la liqueur filtrée laisse déposer par refroidissement le sel de sodium qui a été décrit précédemment.

J'ai essayé de me servir de la dissolution de l'hydrate molybdique dans l'iodate de lithium pour obtenir des molybdo-iodates contenant plus de deux molécules d'acide molybdique. A cette dissolution chaude j'ai ajouté successivement des sels de potassium, d'ammonium ou de sodium; dans ces conditions, elle laisse déposer par refroidissement les sels qui ont été précédemment décrits; il semble permis d'en conclure que ce sont là les seuls qui existent.

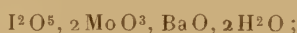
Molybdo-iodate de baryum.

Préparation. — Ce sel s'obtient facilement en partant du molybdo-iodate de sodium. On dissout à saturation ce

sel de sodium dans une grande quantité d'eau bouillante aiguisée d'acide azotique, puis on ajoute de l'azotate de baryum en excès. Cette addition ne produit aucun précipité; mais, dès qu'on laisse refroidir, on voit apparaître le sel de baryum qui bientôt envahit tout le liquide en formant une masse abondante et spongieuse, constituée par des cristaux qui semblent être des aiguilles extrêmement ténues et douées d'une action très énergique sur la lumière polarisée.

Desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique cette masse spongieuse se contracte énormément; elle devient très dure et légèrement jaunâtre. Mise de nouveau au contact de l'eau, elle redevient parfaitement blanche et se boursoufle peu à peu; elle finit par occuper un volume considérable par rapport à son volume primitif.

Le sel desséché dans le vide a une composition qui répond à la formule



l'analyse donne, en effet, les nombres suivants :

		Calculé.
I^2O^5	41,2	41,19
MoO^3	35,59	35,51
BaO	18,94	18,86
H^2O	4,51	4,44
	100,24	100,00

Ce sel est légèrement soluble dans l'eau : à la température ordinaire 1^{lit} d'eau en dissout 4^{gr}, 23.

Le molybdo-iodate de baryum, ainsi que je l'ai dit précédemment, permet de préparer l'acide molybdo-iodique sans avoir recours à l'hydrate molybdique, qu'on se procure difficilement; il sert donc d'intermédiaire pour la préparation de l'acide molybdo-iodique à partir de l'anhydride molybdique du commerce.

Molybdo-iodates de strontium.

Ce sel, ainsi que tous ceux dont j'aurai à parler désormais, sauf toutefois celui de magnésium, s'obtient par l'action de l'acide molybdo-iodique sur l'azotate correspondant. On ne peut, en effet, préparer les sels alcalino-terreux et métalliques par double décomposition avec le sel de sodium; on n'obtient dans ces conditions que le molybdo-iodate de sodium lui-même qui, moins soluble, se dépose, ou bien des sels qui sont soit des mélanges, soit des sels doubles des deux métaux.

Préparation. — On porte à l'ébullition une molécule d'acide molybdo-iodique dissoute dans quinze à vingt fois son poids d'eau, on ajoute ensuite une molécule de nitrate de strontium. Tout d'abord, il ne se produit rien, mais dès les premiers moments du refroidissement, on voit se former à la surface un corps solide blanc qui, peu à peu, envahit tout le liquide; assez semblable au sel de baryum, il forme comme lui une masse spongieuse, constituée par de tout petits cristaux agissant sur la lumière polarisée.

En se desséchant dans le vide sur l'acide sulfurique, il se contracte énormément et se transforme en un corps très dur légèrement jaunâtre quand il est bien sec. C'est un sel acide de strontium répondant à la formule

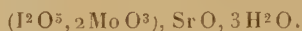


J'ai trouvé, en effet :

	I.	II.	Calculé.
I.	33,31	}	43,54
O.	10,46		
Mo O ³ ..	37,82	»	37,54
Sr O. . .	10,22	10,3	10,12
H ² O ...	9,07	»	8,8
	100,88		100,00

Ce sel est très peu soluble dans l'eau ; à la température de 15° environ, 1^{lit} d'eau en dissout 2^{gr}, 94 et 13^{gr}, 64 à la température de l'ébullition.

Le sel normal a pu être obtenu en faisant agir l'azotate de strontium sur le molybdo-iodate de lithium ; ce dernier sel est très soluble dans l'eau. Lorsqu'à une dissolution froide de ce molybdo-iodate on ajoute de l'azotate de strontium, aucun sel ne se dépose ; par évaporation lente on obtient un corps cristallisé qui contient toujours un petit excès d'acide molybdique provenant sans doute d'un commencement de décomposition. Ce sel est le molybdo-iodate normal de strontium ; il répond à la formule



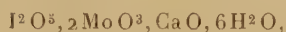
Les nombres trouvés ont été les suivants :

			Calculé.
I.....	32,14	} 42,15	42,87
O.....	10,01		
MoO ³		37,82	36,96
SrO.....		12,92	13,22
H ² O.....		6,71	6,95
		99,60	100,00

Molybdo-iodate de calcium.

Le molybdo-iodate normal a été obtenu par l'action de l'acide molydo-iodique sur l'azotate de calcium ; le sel ne s'est déposé qu'en évaporant doucement le liquide. Il diffère notablement du sel de strontium obtenu dans les mêmes conditions ; ce n'est plus une masse spongieuse, mais un corps blanc pulvérulent formé de tout petits cristaux agissant sur la lumière polarisée. Sa composition est

représentée par la formule



comme le montrent les nombres suivants :

		Calculé.
I.....	32,55	} 42,76
O.....	10,17	
MoO ³		36,58
CaO.....		7,11
H ² O.....		13,47
		99,92
		100,00

Ce molybdo-iodate alcalino-terreux est plus soluble dans l'eau que les précédents; 1^{lit} d'eau en dissout 7^{gr}, 8 à la température de 15° et 20^{gr}, 89 à la température de 90°.

Molybdo-iodate de magnésium.

Préparation. — L'iodate de magnésium étant soluble dans l'eau, le molybdo-iodate s'obtient facilement par l'action de l'hydrate molybdique sur cet iodate. L'anhydride molybdique n'agit que très difficilement et donne fort peu de molybdo-iodate; l'hydrate molybdique, au contraire, se dissout très facilement. En suivant une marche toute semblable à celle qui m'a permis d'obtenir les sels alcalins, on dissout à l'ébullition une molécule d'iodate de magnésium et peu à peu on ajoute deux molécules d'hydrate molybdique finement pulvérisé. Par refroidissement le molybdo-iodate cristallise.

Il est formé de cristaux prismatiques beaucoup plus nets que ceux des sels analogues et doués d'une action énergétique sur la lumière polarisée.

Desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, sa composition répond à la formule



L'analyse donne, en effet :

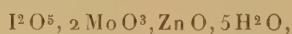
		Calculé.
I.....	33,19	} 43,4 43,38
O.....	10,21	
Mo O ³		37,4 37,4
Mg O.....		5,27 5,20
H ² O.....	13,99	14,02
	100,06	100,00

Ce sel est peu soluble dans l'eau qui en dissout, par litre, 3^{gr}, 85 à la température de 15° et 18^{gr}, 2 à 100°.

Molybdo-iodates de zinc.

Préparation. — On fait agir une molécule d'acide molybdo-iodique en solution étendue et chaude sur une molécule de nitrate de zinc. Le sel cristallise très bien lorsqu'on évapore lentement sa dissolution. Il donne des cristaux prismatiques visibles très nettement au microscope et agissant énergiquement sur la lumière polarisée.

Desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, sa composition est représentée par la formule



comme l'indiquent les nombres trouvés :

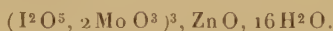
		Calculé.
I.....	32,12	} 42,2 42,12
O.....	10,08	
Mo O ³		35,82 36,32
Zn O.....		10,27 10,21
H ² O.....	11,6	11,35
	99,69	100,00

L'eau en dissout, à 15°, 4^{gr}, 08 par litre et 16^{gr}, 25 à la température d'ébullition.

L'acide molybdo-iodique en solution azotique donne avec l'azotate de zinc un sel acide, très soluble, qui se

dépose en petits cristaux microscopiques lorsqu'on soumet la liqueur à l'évaporation.

Ce sel constitue un trimolybdo-iodate dont la composition est représentée par la formule



L'analyse a donné les résultats suivants :

		Calculé.
I.....	34,29	} 45,06 44,83
O.....	10,77	
MoO ³	38,65	38,66
ZnO.....	3,43	3,63
H ² O.....	13,02	12,88
	100,16	100,00

Molybdo-iodate de cadmium.

Préparation. — Ce sel s'obtient en faisant agir à molécules égales le nitrate de cadmium sur l'acide molybdo-iodique en solution étendue et bouillante.

Bientôt, par refroidissement, ce molybdo-iodate de cadmium cristallise, mais on n'obtient que des cristaux très petits, difficiles à définir, qui agissent énergiquement sur la lumière polarisée.

Ce sel, qui est parfaitement blanc, se contracte en séchant et se transforme en une masse compacte très dure et légèrement jaunâtre. C'est un molybdo-iodate acide dont la composition répond à la formule



L'analyse a donné, en effet :

		Calculé.
I.....	32,38	} 42,45 42,28
O.....	10,07	
MoO ³	36,54	36,46
CdO.....	12,10	12,15
H ² O.....	8,81	9,11
	99,90	100,00

Ce sel est peu soluble dans l'eau.

Le molybdo-iodate normal n'a pu être préparé. Lorsqu'on fait agir l'azotate de cadmium sur le molybdo-iodate de lithium à chaud, il se produit tout d'abord un dépôt blanc constitué en majeure partie par de l'iodate de cadmium et dont la composition est variable; une fois ce dépôt terminé, le liquide filtrée laisse déposer un molybdo-iodate identique au précédent.

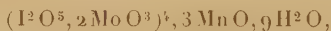
Molybdo-iodate de manganèse.

Préparation. — On dissout une molécule d'acide molybdo-iodique dans environ quinze fois son poids d'eau, l'on ajoute à la dissolution bouillante une molécule de nitrate de manganèse. Il ne se produit aucun précipité, mais, par refroidissement, le molybdo-iodate de manganèse cristallise.

Il est formé de petites aiguilles microscopiques blanches ou très légèrement jaunâtres et douées d'une action très vive sur la lumière polarisée.

Par dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique, ce sel s'agglomère et se transforme en une masse dure et compacte; en même temps, il change de couleur et devient rouge brique; mis de nouveau au contact de l'eau, il reprend bientôt sa couleur jaunâtre et se boursouffle de telle façon qu'il finit par occuper un volume très grand par rapport à son volume primitif.

Lorsqu'il a été bien desséché et possède uniformément la couleur rouge brique, il a une composition répondant à la formule



ainsi que le montrent les nombres suivants :

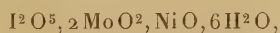
			Calculé.
I.....	35,54	}	
O.....	11,08		
			46,62
MoO ³			40,17
MnO.....			7,44
H ² O.....			6,08
			100,31
			100,00

Le molybdo-iodate de manganèse est assez soluble dans l'eau; à la température de 15° , 1^{lit} d'eau en dissout 17^{gr}, 05 et 55^{gr}, 05 à la température de 100° .

Molybdo-iodates de nickel.

Préparation. — Lorsqu'on fait agir l'acide molybdo-iodique en solution étendue et chaude sur l'azotate de nickel on n'obtient aucun précipité; par refroidissement le molybdo-iodate de nickel ne se dépose pas. Pour obtenir ce sel, j'ai dû le précipiter de sa dissolution aqueuse et contenant de l'acide azotique, obtenue dans la réaction précédente, en ajoutant à celle-ci son volume environ d'alcool à 95° . Il se forme alors un précipité amorphe, légèrement verdâtre qui se rassemble facilement. Ce précipité, séparé et lavé, a été redissous dans l'eau bouillante et la liqueur filtrée, soumise à une évaporation très lente, a laissé déposer le sel sous forme de petits cristaux verdâtres qui paraissent être des prismes extrêmement petits et agissant fortement sur la lumière polarisée.

Le molybdo-iodate de nickel a une composition représentée par la formule



comme cela résulte des nombres suivants :

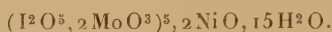
			Calculé.
I.....	31,9	} 41,73	41,49
O.....	9,83		
MoO ³		35,81	35,78
NiO.....		9,5	9,31
H ² O.....		13,49	13,42
		100,53	100,00

Ce sel est légèrement soluble dans l'eau qui, à la tem-

pérature de 15° environ, en dissout, par litre, 5^{gr},43 et 21^{gr},8 à l'ébullition.

Lorsqu'on évapore une dissolution azotique d'acide molybdo-iodique additionnée de nitrate de nickel, à un certain degré de concentration, il se dépose un sel peu coloré formé de très petits cristaux qui, par dessiccation, prennent une teinte verdâtre.

C'est un sel acide dont la composition est représentée par la formule



L'analyse a donné les nombres suivants :

			Calculé.
I.....	36,04	}	47,16
O.....	11,12		
MoO ³			40,75
NiO.....			4,39
H ² O.....			7,81
		100,11	100,00

Ce sel est très soluble dans l'eau.

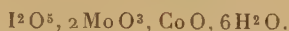
Molybdo-iodates de cobalt.

Préparation. — De même que pour le sel de nickel, ce molybdo-iodate a dû être précipité par l'alcool de la solution obtenue par action de l'acide molybdo-iodique sur le nitrate de cobalt. Il se forme un précipité amorphe, rose, que l'on redissout dans l'eau bouillante. Cette dissolution, filtrée et évaporée lentement, laisse déposer le molybdo-iodate de cobalt.

Il forme une masse compacte où l'on distingue nettement les cristaux beaucoup plus gros que dans le cas précédent. Ce sont des lamelles prismatiques, le plus sou-

vent assez minces pour s'iriser de couleurs très vives, si on les regarde par transparence, et qui agissent très énergiquement sur la lumière polarisée.

La composition de ce sel est identique à celle du molybdo-iodate de nickel et correspond à la formule



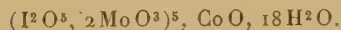
L'analyse donne, en effet :

I.....	31,3	} 41,15	Calculé.
O.....	calculé		41,49
MoO ³	35,85		35,78
CoO.....	9,41		9,31
H ² O.....	13,42		13,42
	99,83		100,00

Le dosage de l'oxygène n'a pu être fait à cause de la couleur rose du sulfate de cobalt, qui masque celle du permanganate.

Ce sel est légèrement soluble dans l'eau, qui en dissout par litre 5^{gr}, 11 à la température de 15°, et 22^{gr}, 27 à la température d'ébullition.

Une dissolution d'acide molybdo-iodique, additionnée de nitrate de cobalt, a été soumise à l'évaporation; aucun sel ne s'étant déposé, la liqueur concentrée a été traitée par l'acide azotique jusqu'à formation d'un précipité. Ce dernier constitue un sel cristallisé, légèrement rose, et dont la composition est représentée par la formule



L'analyse a fourni les résultats suivants :

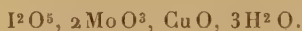
	I.	II.	Calculé.
I....	36,41	} 47,88	47,59
O....	11,47		
MoO ³	40,45	»	41,04
CoO.....	1,98	1,95	2,14
H ² O.....	9,47	»	9,23
	99,78		100,00

Ce sel est très soluble dans l'eau.

Molybdo-iodate de cuivre.

Préparation.— Ce sel s'obtient facilement en faisant agir l'acide molybdo-iodique en solution étendue et chaude sur le nitrate de cuivre. Le molybdo-iodate de cuivre cristallise par refroidissement. Il est formé de petits cristaux microscopiques, colorés en vert pâle et agissant fortement sur la lumière polarisée.

Sa composition est représentée par la formule



L'analyse a donné :

			Calculé.
I.....	33,71	} 44,26	44,24
O.....	10,55		
Mo O ³	38,51		38,15
Cu O.....	10,49		10,46
H ² O.....	7,5		7,15
	100,76		100,00

Il est plus soluble dans l'eau que ne le sont les autres sels en général; 1 litre d'eau en dissout 10^{gr},63 à 15° et 25^{gr},55 à l'ébullition.

Molybdo-iodate d'uranium.

Je place ici l'étude de l'action qu'exerce l'acide molybdo-iodique sur le nitrate d'urane, parce que dans cette étude se révélera un fait particulier que rien, jusqu'à présent, ne pouvait faire prévoir et dont on retrouvera immédiatement après un nouvel exemple à propos de l'argent, le dernier des métaux dont j'aurai à parler.

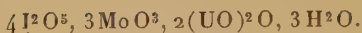
Lorsque, dans une solution étendue et froide d'acide molybdo-iodique, on verse de l'azotate d'urane, il ne se produit ni précipité, ni trouble d'aucune sorte, le liquide prend simplement une teinte jaune. On peut ainsi ajouter une molécule d'azotate d'urane pour une molécule d'acide molybdo-iodique. Mais alors, au bout de quelques instants, on voit peu à peu un trouble se produire; il s'accroît rapidement et bientôt se dépose un corps solide d'un jaune très clair, formé de très petits cristaux ayant une action énergique sur la lumière polarisée.

Essorée à la trompe, puis desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique, cette matière devient compacte, très dense, et prend en même temps une belle teinte jaune de cadmium. Mise de nouveau au contact de l'eau, elle se désagrège et reprend sa couleur pâle.

Je me suis assuré que cette substance n'est pas constituée par un mélange, en vérifiant plusieurs fois la constance de sa composition. Toutefois, cette dernière ne répond pas du tout à celle qu'il était permis de prévoir, d'après ce qui a été exposé précédemment sur les molybdo-iodates. Il se passe là quelque chose de particulier, et, à propos de l'argent, on verra que, dans des circonstances un peu différentes, un sel tout à fait analogue et bien cristallisé a pu être préparé.

Le molybdo-iodate d'uranium, obtenu dans la réaction précédente, a une composition complexe, représentée par

la formule



L'analyse a, en effet, donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	Calculé.
I... 29,25 } O... 9,12 }	38,37	29,22 } 9,1 }	29,23 } 9,1 }	38,48
MoO ³	24,95			24,89
(UO) ² O.....	30,45			30,41
H ² O.....	6,31			6,22
	100,04			100,00

Quelles que soient les raisons qui décident de la formation de ce sel complexe, son existence paraît résulter, d'une façon certaine, des nombres que m'ont fournis mes analyses.

Molybdo-iodate d'argent.

Lorsqu'on verse du nitrate d'argent dans une dissolution bouillante de molybdo-iodate de sodium, on obtient un abondant précipité jaunâtre à peine soluble dans l'eau. La liqueur filtrée laisse déposer, par refroidissement et en très petite quantité, des paillettes jaune clair. Le précipité précédent est soluble dans l'eau chargée d'acide azotique, et la dissolution azotique, évaporée lentement, laisse déposer des petits cristaux jaunes identiques à ceux que donne la solution aqueuse; les uns et les autres ont même composition. Ces cristaux agissent sur la lumière polarisée, mais leur action semble moins énergique que celle des molybdo-iodates précédemment décrits.

Ce sel d'argent se dépose anhydre de ses dissolutions et il a une composition complexe représentée par la formule



L'analyse donne, en effet :

I^2O^5	49,75	49,56
MoO^3	16,3	16,02
Ag^2O	34,47	34,42
	100,52	100,00

Nous retrouvons donc ici un sel ayant une constitution analogue à celle du molybdo-iodate d'uranium précédemment décrit. L'existence de ces deux sels semble indiquer qu'il existe une seconde combinaison de l'acide iodique et de l'acide molybdique, mais je n'ai pu préparer d'autres composés se rapportant à ce type.

L'acide molybdo-iodique, contrairement à ce qui se passe pour l'uranium, permet d'obtenir un molybdo-iodate d'argent tout à fait analogue à ceux qui ont été obtenus avec les autres métaux.

Lorsqu'à une molécule d'acide molybdo-iodique, en solution moyennement étendue et froide (33^{gr} d'acide dissous dans 200^{cc} d'eau), on ajoute deux molécules de nitrate d'argent, il se forme un abondant précipité gris jaunâtre et amorphe. Ce précipité est soluble dans un excès d'acide molybdo-iodique; si, en effet, à la liqueur où il s'est formé on ajoute une nouvelle molécule de cet acide, tout se dissout, et l'on obtient un liquide sirupeux, opalescent, ayant une grande analogie avec les dissolutions de fluorescéine.

Soumis à une évaporation lente, ce liquide laisse peu à peu déposer de très belles petites aiguilles blanches, visibles seulement au microscope et douées d'une action extrêmement énergique sur la lumière polarisée. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool et donnent une solution opalescente.

Ils constituent probablement un molybdo-iodate acide d'argent, mais il m'a été tout à fait impossible de les séparer du liquide sirupeux où ils prennent naissance. En

effet, si l'on essaye d'essorer à la trompe, tout passe à travers le disque de papier; à la filtration ordinaire, le liquide sirupeux passe très difficilement; au bout de plusieurs jours il cesse même de passer et il en reste cependant assez sur le filtre pour former avec les cristaux qui y sont demeurés une bouillie fluide.

Dans ces conditions je n'ai pu me rendre compte de la composition des cristaux obtenus.

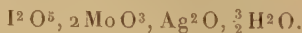
Quoi qu'il en soit, le liquide opalescent obtenu en faisant agir deux molécules de nitrate d'argent sur deux molécules d'acide molybdo-iodique m'a permis de préparer un molybdo-iodate d'argent cristallisé, en tous points analogue à ceux des autres métaux.

Préparation. — On dissout deux molécules d'acide molybdo-iodique dans l'eau froide, on ajoute deux molécules de nitrate d'argent et l'on obtient le liquide opalescent dont il vient d'être question. A celui-ci on ajoute alors doucement deux nouvelles molécules de nitrate d'argent; à chaque goutte on voit se former un corps solide jaune, gélatineux, qui s'agglomère et tombe au fond du vase; quand on a ajouté tout le nitrate d'argent, le liquide s'est pris en masse et l'on pourrait presque retourner le vase sans que le liquide s'écoule.

Cette matière jaune est formée de cristaux microscopiques dont il est impossible de saisir la forme, mais qui exercent une action très vive sur la lumière polarisée.

Pour séparer la plus grande partie du liquide qui imprègne cette substance, on l'a essorée à la trompe pendant plusieurs heures; ensuite elle a été desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique. Elle se transforme alors en une matière d'un jaune moins vif, plus compacte et facile à réduire en poussière.

C'est un molybdo-iodate d'argent dont la composition doit être représentée par la formule



L'analyse conduit en effet aux résultats suivants :

		Calculé.
I^2O^5	38,07	37,92
Mo O^3	32,51	32,69
Ag^2O	26,38	26,33
H^2O	3,2	3,06
	100,16	100,00

CHAPITRE IV.

Action de l'acide métatungstique sur l'acide iodique et les iodates.

Après avoir montré que l'acide iodique peut se combiner à l'acide molybdique, M. Blomstrand ⁽¹⁾ chercha s'il n'existait pas quelque combinaison analogue avec l'acide tungstique. Il put préparer de la façon suivante un sel de potassium très impur : il faisait agir l'acide iodique en proportion convenable sur le tungstate de potassium ; un précipité épais d'acide tungstique se forme tout d'abord, puis ne tarde pas à se redissoudre. La liqueur ainsi obtenue laissa déposer en quelques heures des houppes brillantes qui ne contenaient pas d'acide iodique : c'était un tungstate acide de potassium ; ce dernier étant séparé, il se forma un magma cristallin blanc, d'aspect tout différent du précédent et ayant tendance à grimper le long des parois ; il était constitué par de très petites aiguilles quadratiques, mélangées à des lamelles hexagonales en petite quantité. M. Blomstrand attribue à cette substance la formule I^2O^5 , 2TuO^3 , $2\text{K}^2\text{O}$, $3\text{H}^2\text{O}$, bien que les résultats des analyses de même que l'examen microscopique en aient montré l'impureté.

Comme pour l'acide molybdique j'ignorais ces recherches

(¹) BLOMSTRAND, *loc. cit.*

de M. Blomstrand, lorsque j'obtins un sel un peu différent en faisant agir l'acide métatungstique sur l'iodate de potassium.

L'acide tungstique, même récemment préparé, est insoluble dans les dissolutions de l'acide iodique ou de ses sels; mais, de même qu'il se combine avec l'acide phosphorique, l'acide métatungstique peut se combiner à l'acide iodique.

Lorsqu'on mélange en proportions quelconques des dissolutions d'acide métatungstique et d'iodate de potassium ou d'ammonium, la liqueur reste bien limpide; au bout de quelques heures seulement, elle commence à se troubler, devient laiteuse, et à partir de ce moment elle dépose très lentement un produit solide, blanc et d'apparence cristalline, bien que, au microscope, je n'aie jamais pu distinguer nettement la forme des cristaux qui n'ont aucune action sur la lumière polarisée. Comme le produit préparé par M. Blomstrand, celui-ci tend toujours à grimper le long des parois du vase où il se forme si celui-ci est ouvert. Cette substance est toujours la même quelles que soient les proportions des deux acides en présence; elle est très peu soluble dans l'eau.

En faisant agir l'acide iodique sur des dissolutions de métatungstates de potassium ou d'ammonium, légèrement acidulées par l'acide sulfurique, on obtient une réaction absolument semblable et un produit identique.

Avec l'acide iodique, les iodates de sodium et de magnésium, par exemple, les choses ne se passent plus ainsi et je n'ai jamais pu obtenir les composés correspondants.

Les métaux dont les iodates sont insolubles ou peu solubles donnent généralement des métatungstates solubles; si l'on fait agir l'acide iodique sur les dissolutions de ces métatungstates, on n'obtient pas de sel à acide complexe, mais l'iodate se dépose et, dans ces conditions, il cristallise très bien. En faisant agir, par exemple, l'acide iodique sur une dissolution chaude de métatungstate de

baryum, on obtient de très beaux cristaux d'iodate de baryum; les aiguilles qui se forment atteignent plusieurs centimètres de longueur.

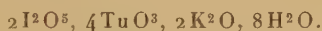
Les seules combinaisons de l'acide iodique avec l'acide métatungstique que j'ai pu préparer sont donc les deux sels de potassium et d'ammonium dont j'ai parlé plus haut.

Métatungsto-iodate de potassium.

On peut le préparer en mélangeant deux dissolutions froides d'acide métatungstique (1 molécule) et d'iodate de potassium (2 molécules); le liquide se trouble au bout d'une heure ou deux, puis laisse peu à peu déposer un produit blanc cristallisé, mais dont les cristaux sont assez petits, pour qu'il m'ait été impossible d'en distinguer la forme au microscope.

Plus simplement, on peut encore faire agir deux molécules d'acide iodique sur la dissolution d'une molécule de métatungstate de potassium; en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique, la réaction se fait mieux.

Le corps que l'on obtient ainsi a une composition constante qui répond à la formule



L'analyse donne, en effet :

		Calculé.
I^2O^5	34,74	34,65
TuO^3	47,92	48,13
K^2O	9,67	9,75
H^2O	7,48	7,47
	99,81	100,00

En réalité, ce sel est tout à fait analogue aux molybdo-iodates précédemment décrits, j'ai cru devoir doubler sa formule pour mettre en évidence l'acide métatungstique à partir duquel il a été préparé.

Il est très peu soluble dans l'eau; à la température de 15° environ, 1^{lit} d'eau en dissout 5^{gr}, 13 et, à l'ébullition, 8^{gr}, 25 seulement; il n'est guère plus soluble à chaud qu'à froid.

Métatungsto-iodate d'ammonium.

Le sel d'ammonium se prépare comme le sel de potassium et lui ressemble beaucoup.

Sa composition est représentée par la formule



L'analyse a donné les résultats suivants :

	I.	II.	Calculé.
I.....	26,53	} 34,86	34,86
O.....	8,33		
TuO ³	48,41	»	48,44
(AzH ⁴) ² O . .	5,32	5,39	5,43
H ² O (par diff.).	11,41	»	11,27
	100,00		100,00

Il est également très peu soluble dans l'eau.

CONCLUSIONS.

Dans l'Introduction de ce Travail j'ai exposé une nouvelle méthode pour doser l'acide iodique; elle permet d'obtenir rapidement les poids de l'iode et de l'oxygène par l'emploi de liqueurs titrées et comporte une vérification précieuse des résultats obtenus.

J'ai repris l'étude de l'action exercée par l'acide sulfurique sur l'acide iodique et montré qu'elle conduit à la préparation de l'anhydride iodique cristallisé, d'un nouvel hydrate et de deux oxydes inférieurs de l'iode qui se combinent à l'acide sulfurique.

Dans la seconde Partie de ce Travail j'ai fait voir que

l'acide phosphorique déshydrate partiellement l'acide iodique sans fournir de combinaison et donne au contraire un composé complexe avec l'anhydride iodique.

La troisième Partie a été consacrée à l'étude de l'action qu'exerce l'acide molybdique sur l'acide iodique et les iodates. J'ai préparé un acide molybdo-iodique cristallisé et vingt-sept molybdo-iodates.

Dans la quatrième Partie enfin j'ai préparé deux sels d'un acide métatungsto-iodique qui n'a pu être obtenu.

Vu et approuvé :

Paris, le 13 mai 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 13 mai 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Cryoscopie. — Application à un acide et à un groupe de sels minéraux.

Vu et approuvé :

Paris, le 13 mai 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 13 mai 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
25917 Quai des Grands-Augustins, 55.

31